SÉRIE A, N° 4531
N° D'ORDRE
5378

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE **DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES**

PAR

GRÉGOIRE Pierre

1re THÈSE. — Étude de la réaction $U + C \longrightarrow UC$ à l'état solide dans le mélange des poudres d'uranium et de carbone.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 21 mai 1965 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON, *Président.*

P. LACOMBE
P. BASTIEN } *Examinateurs*

OUVRAGE PUBLIÉ AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Série A, n° 4 531
N° D'ORDRE
5 378

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE **DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES**

PAR

GRÉGOIRE Pierre

1re THÈSE. — Étude de la réaction U + C ⟶ UC à l'état solide dans le mélange des poudres d'uranium et de carbone.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 21 mai 1965 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON, *Président.*

P. LACOMBE
P. BASTIEN
Examinateurs

OUVRAGE PUBLIÉ AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

Brelot	T	Analyse supérieure
Prenant	T	Anatomie et histologie comparée
Grassé	T	Evolution des êtres organisés
Prévost	T	Chimie organique
Wyart	T	Minéralogie et cristallographie
Teissier	T	Zoologie
Mangenot	T	Biologie végétale (Orsay).
P. Auger	T	Physique quantique et relativité
Monnier	T	Physiologie générale
Piveteau	T	Paléontologie
Rocard	T	Physique (E.N.S.)
H. Cartan	T	Mathématiques (E.N.S.)
Laffitte	T	Chimie générale
N....	T	Géométrie supérieure
Coulomb	T	Physique du globe
Mlle Cousin	T	Biologie animale (S.P.C.N.)
Chrétien	T	Chimie minérale
Bocquet	T	Zoologie
Kastler	T	Physique (E.N.S.)
Ephrussi	T	Génétique
Rivière	T	Géologie S.P.C.N. et sédimentologie (Orsay).
Gautheret	T	Biologie végétale (P.C.B.)
R. Lucas	T	Recherches physiques
A. Thomas	T	Biologie cellulaire
Arnulf	T	Optique appliquée
M. Morand	T	Physique enseignement.
Soleillet	T	Physique (P.C.B.)
Fortier	T	Mécanique expérimentale des fluides
P. Drach	T	Zoologie
Queney	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
Gallien	T	Embryologie
Eichorn	T	Botanique.
de Cugnac	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mlle Cauchois	T	Chimie physique
Thellier	T	Physique du globe
L'Héritier	T	Biologie générale (Orsay).
Grivet	T	Radioélectricité (Orsay).
Poncin	T	Mécanique générale
Dubreil	T	Arithmétique et théorie des nombres
Quelet	T	Chimie organique
Cagniard	T	Géophysique appliquée
Champetier	T	Chimie macromoléculaire
Cuvillier	T	Micropaléontologie
Jung	T	Géologie.
Trillat	T	Microscopie et diffraction électronique
Wiemann	T	Chimie organique et structurale
Jacquinot	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
Vassy	T	Physique de l'atmosphère
Destouches	T	Théories physiques
Amiel	T	Chimie générale
Hocart	T	Minéralogie et cristallographie.
J.-P. Mathieu	T	Physique optique.
Couteaux	T	Cytologie.
May	T	Zoologie.
Choquet	T	Théorie des fonctions et topologie
Feldmann	T	Biologie végétale marine
Guinier	T	Physique des solides (Orsay).
Jost	T	Physiologie comparée
Fortet	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
Schwartz	T	Calcul différentiel et intégral
Chouard	T	Physiologie végétale
Malavard	T	Aviation (Techn. Aéron.).
Normant	T	Synthèse organique
Benard	T	Chimie minérale
Buvat	T	Botanique (E.N.S.)
Dugué	T	Statistiques mathématiques
Soulairac	T	Psychophysiologie
Ulrich	T	Physiologie végétale appliquée.
Maréchal	T	Optique théorique et appliquée
Kirrmann	T	Théories chimiques
Chadefaud	T	Botanique
Mlle Le Breton	T	Physiologie de la nutrition.
Lelong	T	Application de l'analyse à la géométrie.
Devillers	T	Anatomie et histologie comparées
Ehresmann	T	Topologie algébrique
Francon	T	Physique (S.P.C.N.)
Glangeaud	T	Géographie physique et géolo. dynam.
Dodement	T	Mathématiques (M.G.P.)
Pisot	T	Techniques mathém. de la physique
Roch E.	T	Géologie
Schatzmann	T	Astrophysique
Termier	T	Géologie générale
Zamansky	T	Mathématiques générales
Lennuier	T	Phvsique (M.G.P.)
Rizet	T	Génétique (Orsay)
Routhier	T	Géologie appliquée
Mme Tonnelat	T	Physique théorique.
Dixmier	T	Mathématiques (M.P.C.)
Souchay	T	Chimie générale
Aigrain	T	Electrotechnique générale
Brusset	T	Chimie systématique.
M. Lévy	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme Chaix	T	Chimie biologique
Mme Hurel-Py	T	Biologie végétale (P.C.B.)
Pannetier	T	Chimie générale
Brun	T	Mécanique des fluides I.
Lederer	T	Chimie biologique (Orsay).
Mme Dubreil	T	Mathématiques (Agrég.).
Mme Lelong	T	Mathématiques II (E.N.S.).
Bellair	T	Géologie (S.P.C.N.)
Cotte	T	Physique électricité.
Dubois J.-E.	T	Chimie organique
Lamotte	T	Zoologie (E.N.S.)
Michel André	T	Chimie minérale (Orsay).
Olmer	T	Energétique générale
Rouault	T	Electricité (Orsay)
Gauthier	T	Mécanique appliquée
Barchewitz	T	Chimie physique
Brossel	T	Physique atomique
Buser.	T	Physiologie comparée
Camus	T	Physiologie végétale (Orsay).
Castaing	T	Physique II thermo (Orsay).
Curien	T	Minéralogie et cristallographie
Moyse	T	Physiologie végétale (Orsay)
Mme Charniaux-Cotton	T	Evolution des êtres organisés.
Possompes	T	Zoologie
Pullmann.	T	Chimie quantique.
Teillac.	T	Phys. nucléaire et radioactivité (Orsay).
Tonnelat.	T	Biologie physico-chimique (Orsay).
Ville	T	Econométrie
Willemart.	T	Chimie P.C.B.
Dodé	T	Chimie (Orsay).
Freymann	T	Recherches physiques.
Guinochet.	T	Biologie végétale S.P.C.N. (Orsay).

Rollet	T	Chimie minérale
Mlle Josien	T	Chimie (S.P.C.N.).
Chevalley	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
Arnoult	T	Electronique (Orsay).
Chapelle	T	Physique I (Orsay).
Delange	T	Mathématiques I (Orsay).
Deny	T	Mathématiques générales (Orsay).
Germain	T	Mécanique théorique des fluides
Lucas G.	T	Géologie.
Allard.	T	Chimie physique
Berthelot.	T	Physique des particules fondam. (Orsay).
Bricard.	T	Météorologie et physique de l'atmosphère
Mme Albe-Fessard.	T	Psychophysiologie
Friedel.	T	Physique des solides (Orsay).
Julia M.	T	Etude des moléculaires complexes.
Lender.	T	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay)
Magat.	T	Physico-chimie des radioéléments.
Mlle Quintin	T	Electrochimie
Monod	T	Chimie du métabolisme
Benoit	T	Physiologie animale (Orsay).
de Possel	T	Analyse numérique
Charlot	T	Chimie analytique
Lemée	T	Ecologie vég. (Orsay).
Guérin	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
Chatelet M.	T	Chimie (P.C.B.).
Jean.	T	Physique nucléaire (Orsay).
Mattler.	T	Physique (S.P.C.N.)
Bergerard.	T	Zoologie (Orsay)
Bertein.	T	Electronique (Orsay).
Bouissières.	T	Radiochimie.
Mme Couture.	T	Thermo et mécan. physique.
Ellenberger.	T	Géologie des grandes régions du globe.
Franc.	T	Biologie animale P.C.B.
Schnell		Botanique tropicale
Stolkowski.	T	Physiologie végétale.
Acher.	T	Chimie biologique
Baudoin		Biologie animale (P.C.B.)
Beaumont		Biologie animale (S.P.C.N.)
Blamont.		Géophysique ionosphère
Bourreau.	T	Botanique.
Curie D.		Physique (M.G.P.)
Durand-Delga.	T	Géologie
Fréon.	T	Chimie organique (Orsay).
Heller.	T	Physiologie végétale
Tortrat.	T	Calcul des probabilités
Cailleux.	T	Géologie (S.P.C.N.)
Magnan.		Physique électricité (S.P.C.N.).
Daudel.	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire
Mlle Fourcroy		Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mme Choquet-Bruhat.	T	Mécan. Analytique et Mécan. céleste.
Mlle Veil.	T	Physiologie générale.
Lwoff.	T	Microbiologie.
Siestrunck.	T	Mécan. physique et expérimentale.
Lacombe	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
Brochard	T	Physique P.C.B. (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématiques I (Orsay).
Mazet	T	Mécan. générale (Orsay).
Caire		Géographie phys. et géol. dynamique.
Comolet		Mécanique des fluides.
Corabœuf	T	Physiologie animale (Orsay).
Delloue	T	Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale P.C.B.
Jullien J.		Chimie S.P.C.N. (Orsay).
Malgrange	T	Technique math. de la physique (Orsay)
Olivier		Antropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre.	T	Physique E.N.S. (Orsay).
Chevaugeon	T	Botanique (Orsay).
Kahane	T	Mathématiques (Orsay).
Samuel	T	Mathématiques E.N.S. féminines.
Kourganoff	T	Astronomie (Orsay).
Thiry	T	Mécanique céleste.
Abeles	T	Physique S.P.C.N.
Amat	T	Physique P.C.B.
Auboin	T	Géologie.
Mme Benoit-Gueutal.	T	Phys. nucléaire et radioactivité (Orsay).
Bougis		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
Bruhat	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
Brunn	T	Géologie historique (Orsay).
Chabbal	T	Physique M.G.P. (Orsay).
Deheuvels	T	Mathématiques propé.
D'Espagnat	T	Physique théorique (Orsay).
Furon	T	Géologie S.P.C.N.
Mme Gans	T	Génétique.
Geneves		Biologie végétale P.C.B.
Guilbert		Physique (C.U.S. Orléans).
Hupe	T	Pétrographie.
Hollande	T	Biologie générale.
Lions	T	Analyse numérique.
Maitte.	T	Chimie P.C.B.
Meyer.		Physique propédeutique.
Nicolas.		Géologie appliquée.
Panigel.		Biologie générale.
Ravier.		Pétrographie.
Roseau.	T	Mécan. théor. des fluides.
Roubine.		Electronique.
Silber.	T	Chimie (P.C.B.)
Uebersfeld.	T	Electronique.
Yvon.	T	Théories physiques.
Hervé.	T	Mathématiques.
Néron.	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
Mme Pecker-Wimel.	T	Astrophysique.
Balkansky.		Physique M.P.C.
Le Corre.	T	Electricité.
Delcroix.	T	Physique théorique (Orsay).
Gourdin.		Phys. théor. des hautes-énergies (Orsay)
Lehmann.	T	Phys. exp. des hautes énergies.
Nataf.	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
Echalier.		Biologie animale (P.C.B.).
Barraud.		Physiologie cellulaire.
Lioret.		Physiologie végétale (Orsay).
Dars.		Géologie struc. et Géol. appliquée.
Camefort.	T	Botanique (agrégation).
Vichniewsky.	T	Mécanique industrielle.
Blaquière.		Electronique (Orsay)
Arnous.	T	Physique théorique.
Tatibouet.		Chimie (C.U.S. Orléans).
Malliavin.	T	Mathématique propédeutique (Orsay).
Gaudemar.		Chimie propédeutique.
Perez y Jorba		Phys. exp. des hautes énergies (Orsay)
David.	T	Chimie (agrégation Orsay).
Brousse.	T	Mécanique théorique.
Rosch.	T	Astronomie
Guy	T	Physique expérimentale
Lazard		Mathématiques (M.P.C.)
Morel Pierre		Physique (M.P.C.)
Arsac		Programmation
Lefebvre		Chimie (M.P.C.)
Chapeville		Biochimie
Benoit		Physique (C.P.E.M.)
Rio		Chimie (C.P.E.M.)
Jauzein		Géologie (E.N.S.)
Prevost G.		BV (C.P.E.M.)
Favard P.		BA (C.P.E.M.)
Vilkas		Chimie (C.P.E.M.)
Mlle Ficini		Chimie (C.P.E.M.)
Lequeux		Astronomie
Cohen Tannoudji		Physique (M.P.C.)
Tavernier		Physique (C.P.E.M.)
Mme Roizen		Physique (C.P.E.M.)
Durand M.		BA (S.P.C.N.)
Pascaud		Physiologie
Mme Petit		BA (C.P.E.M.)
Brousse		Géologie (Orsay)
Cagniac		Physique agrég. (Orsay).
Leberre		Zoologie (Orsay)
Scheffer		Microbiologie (Orsay)
de Gennes		Physique des solides (Orsay)
Riou		Physique nucléaire expérimentale (Orsay)
Clauser		Chimie biologique (Orsay)
Chevalier		Physiologie animale (Orsay)
Jancovici		Physique atomique (Orsay)
Falk-Vairant		Physique nucléaire (Orsay)
Fetizon		Chimie propédeutique (Orsay)
Cerf		Mathématiques (Orsay)

Secrétaire général.... **R. Poullain**

A ma femme

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534917_0056

Remerciements

Nous prions M. le Professeur P. Bastien de croire en notre profonde gratitude pour l'attention constante avec laquelle il a dirigé nos recherches et les encouragements qu'il nous a toujours prodigués.

Qu'il nous soit permis d'exprimer nos sentiments respectueux et reconnaissants à M. le Professeur G. Chaudron, membre de l'Institut, qui a bien voulu présider notre Jury de thèse et nous a conseillé avec beaucoup de bienveillance.

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches de Physique de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures grâce à l'aide matérielle du Commissariat à l'Energie Atomique et du Centre National de la Recherche Scientifique que nous tenons à remercier vivement.

Nous remercions M. P. Azou, Chef du Centre de Recherches de Physique, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de manifester pour notre travail.

Que tous nos camarades du Laboratoire veuillent accepter nos sincères remerciements pour la collaboration franche et leur aide amicale que nous avons vivement appréciées.

Nous tenons à exprimer nos sentiments reconnaissants au personnel de l'Ecole pour l'aide qu'il nous a apportée avec la plus parfaite gentillesse.

Que M. Ch. Mazières, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences d'Orsay, et M. L. Espagno, Chef du Laboratoire de Physique de la S.N.P.A., trouvent ici nos vifs remerciements pour le soutien moral et les conseils fructueux qu'ils nous ont spontanément apportés.

Étude de la réaction U + C → UC à l'état solide, dans le mélange des poudres d'uranium et de carbone

par Pierre GRÉGOIRE

INTRODUCTION

Le monocarbure d'uranium est considéré, depuis quelques années, comme un combustible nucléaire d'avenir. Son point de fusion élevé (2 500 ± 25 °C) (1), (2) et sa structure cristalline isotrope (cubique type ClNa), stable jusqu'au point de fusion, lui donnent deux avantages vis-à-vis de l'uranium métallique : bonne tenue au cyclage thermique et utilisation possible à haute température où le rendement de la conversion ultérieure de l'énergie thermique en énergie électrique est meilleur. D'autres composés de l'uranium possèdent également un point de fusion élevé et une structure cristalline isotrope, cubique, stable à haute température : UO_2, U_2C_3, USi_3, UN, US, UBe_{13}. Mais le monocarbure d'uranium, comparé à ces composés, offre une conductibilité thermique élevée : elle est triple de celle de UO_2 et moitié de celle de l'acier. Cette importante propriété justifie l'intérêt porté à UC bien que sa préparation soit moins facile et plus coûteuse que celle de UO_2.

Le monocarbure d'uranium est en outre un émetteur thermoionique exceptionnel (3) (4) (5) (6) (7) (8) qui trouvera une application future à la conversion directe de l'énergie calorifique en énergie électrique (9) dans des réacteurs de petites dimensions.

L'utilisation du monocarbure d'uranium dans les éléments combustibles nécessite au préalable deux opérations importantes : préparation et mise en forme de UC. Parmi les nombreux procédés envisagés ou essayés (1) (10) (11), la réaction directe entre l'uranium et le graphite au sein du mélange des poudres préalablement aggloméré par compression réalise simultanément la synthèse de UC et sa mise en forme. Certains auteurs (11) nomment ce procédé « frittage-réaction ».

Sur un plan plus général, notre travail est une contribution à l'étude de la réaction directe, à l'état solide, entre l'uranium et le carbone, selon la formule :

$$U + C \rightarrow UC$$

Nous nous sommes plus particulièrement intéressé aux mécanismes et à la cinétique de cette réaction dans le mélange équiatomique des poudres d'uranium et de graphite d'une part, et d'autre part, à titre de comparaison, dans le mélange uranium-carbone amorphe. Les mélanges seront donc préalablement agglomérés par compression à froid et nous observerons la réaction au cours de traitements thermiques divers.

Une seconde préoccupation pratique justifie l'intérêt de cette étude. Certains auteurs (12) ont proposé un élément combustible composé d'une dispersion du matériau fissile (uranium métallique par exemple) dans le modérateur (graphite). La stabilité d'un tel élément dépend évidemment de la réactivité chimique de l'uranium et du graphite à la température de fonctionnement du réacteur, réactivité dont nous préciserons les effets au cours de ce travail.

Le diagramme d'équilibre des alliages uranium-carbone (13) (fig. 1) montre l'existence de trois carbures : UC, U_2C_3 et UC_2. Plusieurs auteurs (14) signalent, depuis 1943, la formation de UC par la réaction directe entre le métal et le carbone, ainsi que l'apparition de UC_2 et U_2C_3 selon les conditions expérimentales. En particulier, la formation de UC par réaction à l'état solide entre les poudres d'uranium et de graphite est rapportée en 1944 (15). La réaction commencerait vers 800 °C (15) (16) (17). A plusieurs reprises, des études faites au Commissariat à l'Energie Atomique, sur les matériaux que nous avons utilisés pour nos recherches, ont montré que UC apparaît dès 430-450 °C (18) (19). Les auteurs s'accordent pour dire que, dans le mélange

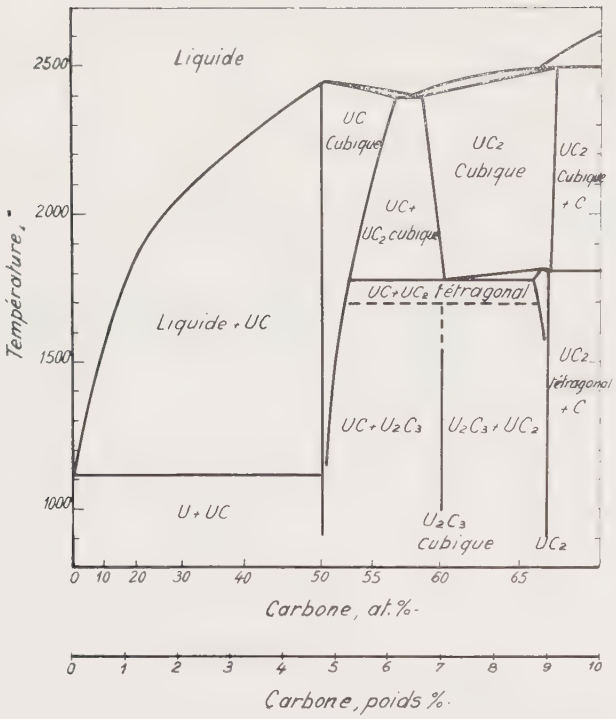


Fig. 1. — *Diagramme d'équilibre du système uranium-carbone (d'après W. Chubb, rapport B.M.I.* 1441, (1960), p. 11).

uranium-graphite stœchiométrique de UC, la réaction

$$U + C \rightarrow UC$$

se développe complètement au cours d'un traitement thermique à une température inférieure au point de fusion de l'uranium (15) : par exemple, en portant l'aggloméré entre 900 et 1 000 °C (1), ou 4 h à 1 000 °C (11). La formation de UC_2 et U_2C_3 n'est observée qu'à des températures supérieures : UC_2 n'apparaît pas à 1 100 °C mais se forme rapidement à 1 200 °C et U_2C_3 apparaît entre 1 300 et 1 800 °C (19) (20) (11).

Notre travail est divisé en trois parties. Dans une première partie, nous décrivons les matériaux utilisés et la préparation des mélanges agglomérés de poudre. Nous mettons en évidence la texture cristalline du graphite. Puis nous indiquerons les méthodes expérimentales par lesquelles nous observons la réaction. Enfin nous donnons les résultats de la détermination du degré d'avancement de la réaction $U + C \rightarrow UC$ par hydruration de l'uranium non réagi.

La deuxième partie est consacrée à l'étude dilatométrique des échantillons agglomérés. Elle mettra en évidence une importante anisotropie des variations des dimensions que nous relierons à la forte texture cristalline induite dans le graphite par la compression préalable des poudres. Une étude dilatométrique isotherme confirme que la réaction se déroule selon deux stades successifs dont les cinétiques peuvent être décrites de façon simple.

L'étude par analyse thermique différentielle (A.T.D.) constitue la troisième partie. La réaction exothermique de formation de UC entraîne une dérive très visible sur les enregistrements, dans un intervalle de température où la dilatométrie montre les variations importantes des dimensions. Puis l'A.T.D. nous a permis de mettre en évidence certaines particularités des transformations allotropiques de l'uranium finement divisé, qui correspondent à des irrégularités peu visibles par la dilatométrie.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES MÉLANGES URANIUM-CARBONE OBSERVATION DU DÉVELOPPEMENT DE LA RÉACTION

I. — MÉLANGE DES POUDRES D'URANIUM ET DE CARBONE AGGLOMÉRATION DES ÉCHANTILLONS

1. Matériaux utilisés.

a) **Uranium.**

Nous utilisons une poudre d'uranium obtenue par la réduction calciothermique du bioxyde UO_2 selon une méthode mise au point au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (21). Elle se présente comme des particules sphériques dont les caractéristiques principales sont données ci-dessous.

α) Granulométrie (tabl. I) :

β) Composition chimique :

Les tableaux II et III donnent les teneurs en impuretés obtenues par l'analyse chimique systématique des lots de poudre produits et par l'analyse spectrographique.

Tableau I. — *Diamètre des particules, d'après* (21)

Ensemble des particules.	$1 < \varnothing < 44\ \mu$
Pour 95 % en poids des particules.	$\varnothing > 3\ \mu$
Pour 68 % en poids des particules.	$\varnothing > 15\ \mu$

TABLEAU II. — *Analyse chimique de la poudre d'uranium*

Impureté	Teneur en poids	Observations
Zinc	700 à 800.10^{-6}	protection
Oxygène	1 000 à 5 000.10^{-6}	très variable
Azote	500 à 1 500.10^{-6}	très variable
Hydrogène	500 à 700.10^{-6}	sous la forme d'UH_3

TABLEAU III. — *Analyse spectrographique de la poudre d'uranium*

Elément	Teneurs maximales	
	en poids	en atomes
Ag	0,5.10^{-6}	1,1.10^{-6}
Al	20 —	176 —
B	0,2 —	4,4 —
Cd	0,5 —	1 —
Cr	20 —	91 —
Cu	10 —	38 —
Fe	100 —	425 —
K	20 —	120 —
Li	5 —	170 —
Mg	20 —	200 —
Mn	7 —	30 —
Mo	10 —	25 —
Na	20 —	210 —
Ni	20 —	81 —
P	50 —	385 —
Pb	5 —	6 —
Si	70 —	600 —
Ca	25 —	150 —

γ) MASSE VOLUMIQUE :

Masse volumique vraie : 18,3 à 18,8 g/cm^3.

b) **Carbones.**

Nous avons utilisé principalement un graphite naturel dit « micronisé », provenant du Congo, et fourni par le Commissariat à l'Energie Atomique. Ses caractéristiques sont les suivantes :

α) COMPOSITION CHIMIQUE (tableau IV) :

β) GRANULOMÉTRIE :

La dimension des particules de cette poudre dite « micronisée » s'échelonne entre 1 et 20 μ, correspondant à une surface spécifique calculée de l'ordre de 0,1 à 1 m^2/g.

Nous avons également utilisé, à titre de comparaison, du carbone amorphe « WITCO » dont l'état de division correspond à une surface de 200 m^2/g.

TABLEAU IV. — *Analyse spectrographique des impuretés contenues dans le graphite naturel*

Elément	Teneur en poids
Al	50 .10^{-6}
B	0,2 —
Ca	traces
Cd	$\leqslant$ 0,2 —
Co	0,5 —
Cr	10 —
Cu	6 —
Fe	1 000 —
K	$<$ 5 —
Li	$<$ 0,5 —
Mg	50 —
Mn	5 —
Na	30 —
Ni	8 —
Pb	8 —
Si	650 —
taux de cendres	0,1 %

2. Préparation des mélanges uranium-carbone.

Généralement nous utilisons le mélange de poudre d'uranium et de graphite à 4,8 % en poids de carbone préparé par le C.E.A. et qu'il emploie à la fabrication par frittage sous charge du monocarbure d'uranium UC. Nous avons également construit un mélangeur de poudres du type biconique et effectué nous-mêmes certaines préparations : mélanges uranium-graphite à 4,8 % à partir des matériaux décrits ci-dessus et uranium-carbone amorphe, dans les mêmes proportions. Les conditions de fonctionnement du mélangeur étaient les suivantes :

— charge : 100 g environ + une dizaine de billes d'acier, augmentant la dispersion des poudres;

— vitesse de rotation : 30 tr/mn autour d'un axe perpendiculaire à l'axe des deux cônes;

— durée du mélange : 24 h environ.

3. Agglomération des éprouvettes.

a) **Matrices de compression.**

Les poudres ou leurs mélanges sont agglomérés par compression dans des matrices à double effet suivant une technique classique.

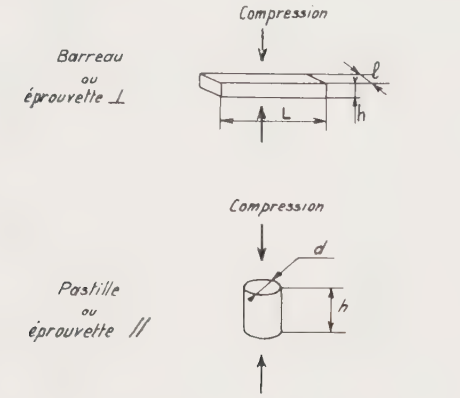
Nous avons utilisé deux catégories d'éprouvettes dont les formes sont représentées à la figure 2 :

— la première catégorie ou barreau ou éprouvette $\perp$, agglomérée à plat, dont la grande dimension L est perpendiculaire à la direction de la compression;

— la deuxième catégorie ou pastille ou éprouvette $/\!/$ agglomérée en bout, dont la grande dimension *h* est parallèle à la direction de compression.

Dans les deux catégories, certaines dimensions dites ⊥ sont perpendiculaires à la direction de compression telles L et l d'un barreau (tableau de la figure 2) ; l'autre dimension dite //, est parallèle à la direction de compression telle h du barreau ou de la pastille.

Ainsi la hauteur d'un barreau aggloméré du mélange de poudres d'uranium et de graphite sera désignée dimension // d'une éprouvette U-C ⊥.



	Dimension ⊥	Dimension //
Barreau	L ou l	h
Pastille	d	h

Fig. 2. — *Désignation des éprouvettes agglomérées et de leurs dimensions par rapport à la direction de la compression.*

b) **Emploi d'un lubrifiant.**

Les poudres de graphite, du mélange uranium-graphite et uranium-carbone amorphe, s'agglomèrent facilement sans qu'il soit nécessaire de lubrifier la matrice de compression, le graphite jouant le rôle de lubrifiant. Les éprouvettes obtenues ont une bonne cohésion, une surface lisse et brillante et ne présentent pas de fissures ou de plans de décohésion (« feuilletage ») jusqu'à des pressions d'agglomération de 4 t/cm² environ.

L'uranium, par contre, aggloméré tel quel provoquerait le grippage de la matrice lié au frottement intense de la poudre sur les parois latérales, frottement qui entraînerait d'ailleurs l'arrachement d'un film très mince à leur surface. De telles poudres sont au préalable mouillées par une solution de camphre à 1 % en poids dans l'acétone, qu'on laisse évaporer ensuite. Après agglomération, le camphre est éliminé de l'éprouvette par sublimation au début de l'expérience.

c) **Masse volumique apparente des éprouvettes agglomérées.**

α) Dimensions des éprouvettes :

Nous disposons de plusieurs matrices de compression dont les logements ont les dimensions suivantes :

— matrices pour barreaux :

l = 5,00 mm

L = 25,00 et 45,00 mm

— matrice pour pastilles d = 5,00 mm.

Pour les barreaux, la matrice est remplie de poudre à une hauteur telle qu'après compression on ait sensiblement :

$$l \approx h \approx 5 \text{ mm}$$

β) Masse volumique apparente des éprouvettes :

Les dimensions des échantillons sont déterminées à l'aide d'un palmer, appareil suffisamment précis étant donnée la bonne géométrie des agglomérés. La friction du palmer est réglée afin de réduire au minimum la pression des touches et les déformations de l'éprouvette : l'incertitude sur les cotes est de l'ordre de 0,01 mm. Celle commise sur la pesée est alors négligeable.

Pour l'ensemble de nos éprouvettes agglomérées sous la pression de 2 t/cm², nous avons calculé la porosité initiale totale (somme des porosités ouverte et fermée) avant traitement thermique (tabl. V).

Tableau V. — *Porosité totale des agglomérés de poudres avec une pression d'agglomération commune de 2 t/cm², et masses volumiques apparentes calculées.*

Poudres	U	C	U-C
Masse volumique apparente (g/cm³)	12,3	1,96	10,7
Masse volumique théorique (g/cm³)	18,5 *	2,25	13,73 *
Porosité (%)	34	13	22

* Compte tenu de la composition chimique.

On remarque que la porosité du mélange est intermédiaire entre celles des composants.

4. Orientations cristallographiques préférentielles dans les agglomérés.

Toutes les méthodes de mise en forme du graphite, avec ou sans liant, créent une orientation préférentielle des cristaux dont la structure est particulièrement anisotrope (22, 23). Il en résulte une anisotropie des propriétés mécaniques (24) et des propriétés physiques (24, 25, 26) telles que la conductibilité thermique, le coefficient de dilatation (27) et la résistivité électrique (par ordre croissant du rapport d'anisotropie). Ainsi les plans de base de la maille hexagonale du graphite s'orientent parallèlement à l'axe du filage ou perpendiculairement à la direction de compression. Par exemple, J. Pierrey (28) agglomère par compression des fines paillettes de graphite dans le but d'obtenir par l'orientation complète des plans de base de la maille, des éprouvettes à propriétés aussi proches que possible d'un monocristal.

Nous nous proposons :

α) de vérifier que les agglomérés de graphite que nous avons préparés présentent aussi une orientation marquée;

β) de mettre en évidence l'orientation éventuelle de l'uranium, ou du graphite, dans les éprouvettes agglomérées du mélange uranium-graphite et de l'uranium pur.

Nous avons utilisé deux méthodes : dilatométrie et radiocristallographie.

La dilatométrie montre effectivement l'influence déterminante de l'orientation du graphite dans le mélange sur le déroulement de la réaction (voir deuxième partie).

La radiocristallographie confirme nos observations faites en dilatométrie. Nous décrivons successivement la méthode utilisée et les résultats.

a) **Méthode expérimentale pour l'examen radiocristallographique des agglomérés de poudres.**

Nous utilisons une méthode photographique dans laquelle la direction de compression de l'échantillon est normale au faisceau monochromatique de rayons X, cette disposition est analogue à celle qui consiste à orienter l'axe d'une texture perpendiculairement au faisceau.

Etant donnée la fragilité des échantillons agglomérés, il n'est pas possible d'en extraire, par usinage, une aiguille qui permettrait en un point quelconque de l'échantillon un examen complet de la figure de pôles (29).

Nous nous sommes inspiré d'un montage, décrit par A. Guinier (30), destiné à l'examen d'échantillons volumineux par réflexion sur une face ou une arête. Nous faisons en sorte que l'axe de la chambre (fig. 3) soit dans le plan de la face examinée, parallèle à une arête et voisin de celle-ci. De plus nous donnons à la face une incidence de l'ordre de 5° par rapport au faisceau de façon que la direction de compression reste sensiblement normale à ce dernier. Cette incidence est suffisamment faible d'une part pour ne pas déplacer sensiblement les renforcements éventuels sur les anneaux de diffraction ni en changer le nombre, comme le montre le calcul (31) ; d'autre part pour ne pas intercepter les rayons provenant des réflexions de bas indices. Sur la figure 3, on a amplifié les dimensions de l'échantillon et du faisceau pour la clarté du dessin.

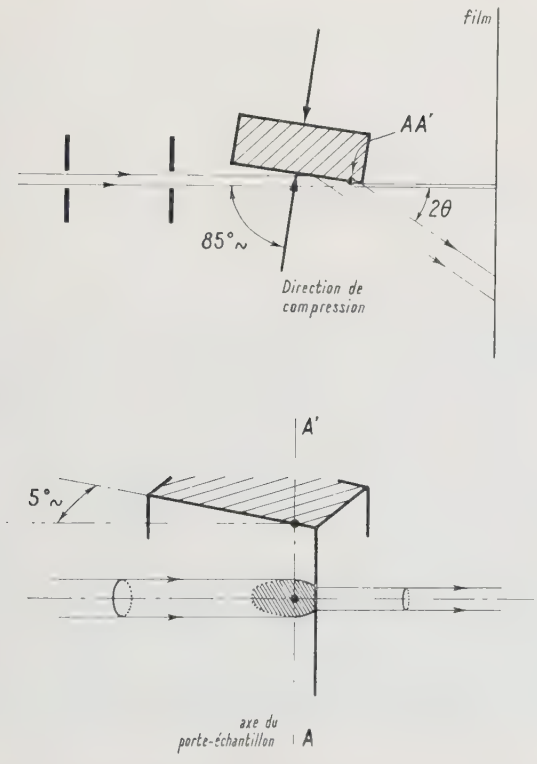


Fig. 3. — *Montage par réflexion pour l'examen de la face perpendiculaire à la direction de compression d'agglomérés de poudres.*

Pour prévenir le cas où l'orientation préférentielle différerait à la surface et à l'intérieur, nous avons fractionné certaines éprouvettes, par rupture. On choisit un morceau dont une arête ou un sommet en forme de lancette provienne de l'intérieur de l'échantillon et présente une orientation telle que la direction de compression puisse être placée normalement au faisceau. Puis cette arête ou ce sommet est disposé au voisinage de l'intersection de AA' et du faisceau de façon à intercepter environ les deux tiers de celui-ci.

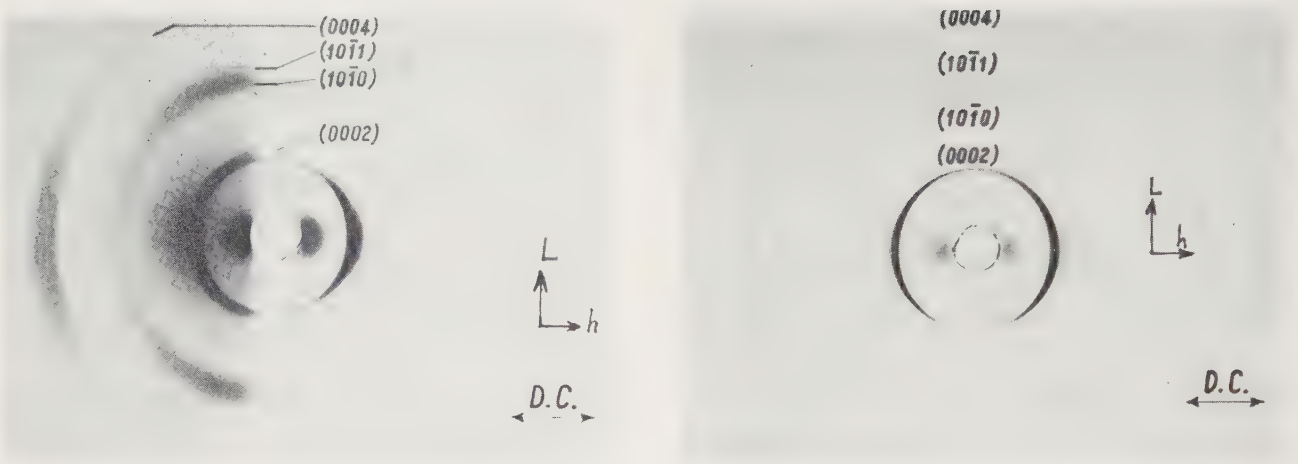
b) **Résultats.**

α) GRAPHITE :

On observe effectivement (fig. 4) une orientation préférentielle marquée se traduisant par des renforcements de l'intensité diffractée sur les quatre premiers anneaux enregistrés : (0002), (10$\bar{1}$0), (10$\bar{1}$1), (0004). Le renforcement, sur le film, des anneaux (0002) et (0004) dans la direction de compression, indique que l'axe senaire des cristaux s'est rapproché de cette dernière. Le renforcement de l'anneau (10$\bar{1}$0) dans la direction perpendiculaire, sur le film, montre que certains plans prismatiques sont presque parallèles à la direction de compression. L'anneau (10$\bar{1}$1) présente des renforcements semblables à ceux de (10$\bar{1}$0) : en effet, l'axe senaire se rapprochant de la direction de compression, les plans (10$\bar{1}$1), peu inclinés sur ce dernier (17,5°), forment également un angle faible avec la direction de compression.

Ces trois remarques faites sur un seul cliché ne donnent qu'une idée très grossière de la texture. Nous ne nous proposons pas de décrire complètement les textures de nos agglomérés mais seulement d'indiquer si tel composant est ou non orienté. Par contre, lorsque plusieurs anneaux présentent une intensité régulière, nous pouvons affirmer qu'il n'y a pas orientation. Le fait est rapporté plus loin.

La figure 4 reproduit deux diagrammes de rayons X obtenus sur un barreau aggloméré de graphite. Le premier (A) suivant la disposition décrite par la figure 3 montre les renforcements malgré l'épaisseur des anneaux due à la largeur de l'impact du faisceau de rayons X sur la face de l'échantillon. De ce fait les anneaux (10$\bar{1}$0) et (10$\bar{1}$1) ne sont pas séparés. Sur le cliché B on devine la séparation et le renforcement sur l'anneau (10$\bar{1}$0) plus localisé que sur l'anneau (10$\bar{1}$1).



A *Réflexion sur une face ⊥ à la direction de compression (D.C.).* B *Réflexion sur une arête de rupture,*

Fig. 4. — *Diagrammes d'agglomérés de graphite. Rayonnement Cu Kα, échantillon fixe.*

β) URANIUM :

On n'observe pas d'orientation préférentielle.

γ) MÉLANGE URANIUM-GRAPHITE :

Dans le mélange aggloméré, le graphite présente une orientation semblable à celle observée dans le graphite pur, et l'uranium reste désorienté. Ce fait aura une incidence importante sur le développement de la réaction comme nous l'exposerons dans l'étude dilatométrique.

A ce propos, l'orientation préférentielle du graphite dans le mélange ou dans le graphite pur aggloméré sera mise nettement en évidence par la dilatométrie, comme nous le montrerons, car la dilatation de la maille est très anisotrope (32) :

— coefficient de dilatation moyen entre 20 et 800 °C parallèlement à l'axe senaire :

$$\alpha // = 28{,}3 \cdot 10^{-6}/^{\circ}$$

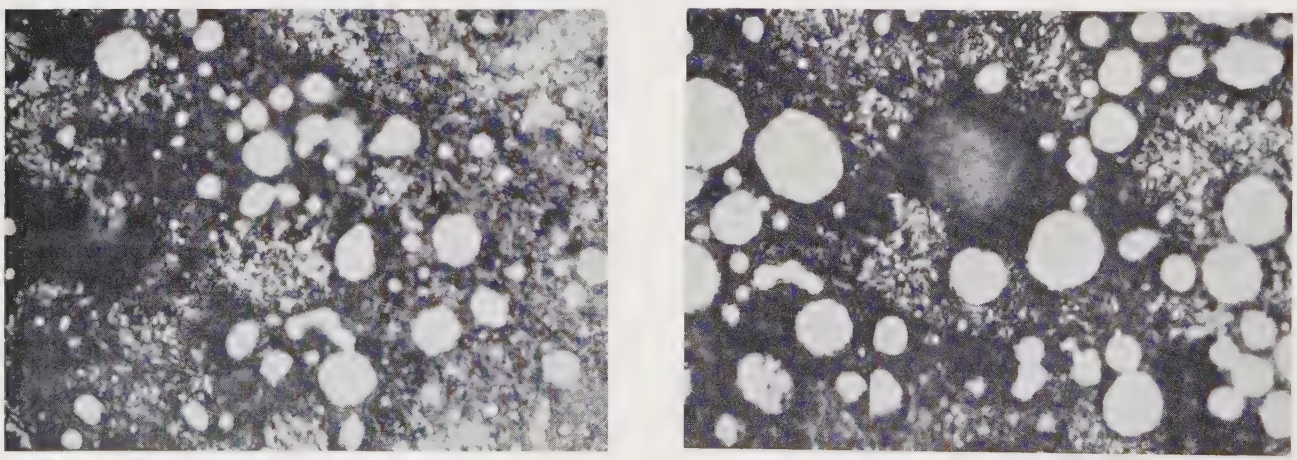
— coefficient de dilatation vrai, perpendiculairement à l'axe senaire :

de 0 à 400 °C : négatif,
de 400 à 800 °C : positif,
valeur absolue : $\leqslant 1{,}5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}$

5. Proportions en volume d'uranium et de graphite dans le mélange aggloméré.

Un point important pour la suite de notre travail est de connaître les proportions en volume et la disposition relative des particules d'uranium et de graphite. Le calcul des volumes occupés par ces deux phases, en leur attribuant selon différents cas les masses volumiques du tableau, suggère que les particules d'uranium sont disséminées sans contact entre elles dans la matrice de graphite.

La micrographie devrait aisément le confirmer. Mais la grande fragilité des agglomérés crus rend le polissage mécanique difficile. Après avoir enrobé l'échantillon selon le procédé décrit plus loin (p. 16), le polissage consiste



A *Après agglomération à l'ambiante.* B *Aggloméré porté jusqu'à 460 °C à 100 °/h.*

Fig. 5. — *Agglomérés d'uranium-graphite non combinés. Particules d'uranium dispersées dans la matrice de graphite. Mise au point sur le graphite.* × 1 250 *(réduit de 3/11 à la reproduction).*

uniquement à abraser l'enrobage afin d'atteindre la surface de l'aggloméré puis on procède directement à un polissage à l'alumine de très courte durée. Il apparaît effectivement (fig. 5) que les particules d'uranium (blanc) sont dispersées sans contact entre elles dans le graphite. Mais il n'est pas possible de conclure avec certitude, car le polissage peut avoir arraché un certain nombre de billes d'uranium faiblement retenues par la matrice très friable de graphite : la porosité visible sur le cliché B (fig. 5) résulte probablement d'un tel arrachement. Le traitement jusqu'à 470 °C (cliché B) semble améliorer la cohésion sans que la réaction $U + C \rightarrow UC$ ait commencé.

II. — MÉTHODES D'ÉTUDES DE LA RÉACTION

Le déroulement de la réaction entre les poudres d'uranium et de carbone, préalablement agglomérées par compression, sera observé entre 450 et 1 100 °C environ au cours de traitements thermiques isothermes ou de cycles thermiques à vitesse constante de chauffage et de refroidissement, que nous effectuerons généralement sous vide.

Nous distinguons deux types d'expériences.

1. Méthodes continues.

Elles font principalement appel à deux techniques expérimentales.

a) **Dilatométrie.**

Les expériences sont conduites sous vide :

$$(P < 10^{-5} \text{ torr})$$

dans un dilatomètre du type Chevenard, à bras de levier optique et enregistrement photographique. On enregistre la dilatation au cours d'un cycle thermique à vitesse de chauffage et de refroidissement constante (qu'on peut choisir entre 5 et 200 °C/h) ou durant un traitement thermique isotherme, en fonction du temps.

b) **Analyse thermique différentielle (A.T.D.).**

Les expériences sont effectuées dans un appareil construit par nos soins que nous décrirons dans la troisième partie. Pour des raisons que nous indiquerons, nous choisissons la vitesse de chauffage et de refroidissement dans un intervalle plus restreint : 50 à 300 °C/h.

2. Méthodes discontinues.

Afin de mettre en évidence les phénomènes autres que la dilatation et la température différentielle (A.T.D.) se manifestant au cours des expériences continues définies plus haut, on a recours aux essais discontinus suivants : la température escomptée étant atteinte pendant le chauffage, l'A.T.D. ou la dilatométrie est interrompue et l'échantillon refroidi en escamotant le four. En quelques dizaines de secondes au plus, l'échantillon voit sa température devenir inférieure à 400 °C où la réaction cesse de se développer. On étudie le produit ainsi obtenu, par la radiocristallographie, l'analyse chimique et la micrographie.

On a également, avant de procéder aux mêmes examens, effectué des traitements thermiques purs et simples sous vide suivant le même programme de température : chauffage à vitesse constante, interrompu par refroidissement à l'air. Les échantillons agglomérés (uranium ou mélange uranium-graphite), enveloppés dans un clinquant de tantale, sont scellés dans une ampoule en quartz transparent ou en verre « Vycor » où on a au préalable établi un vide de l'ordre de 10^{-5} torr.

a) **Radiocristallographie.**

Nous avons utilisé deux méthodes :

α) Etude de l'échantillon massif selon le montage de la figure 3, afin de mettre en évidence l'orientation préférentielle des phases ;

β) Etude des poudres (obtenues par broyage), sur un spectromètre à compteur afin de mettre en évidence les phases présentes.

Les échantillons très réactifs vis-à-vis de l'oxygène de l'air et généralement pyrophoriques sont broyés sous une solution de gomme laque dans l'alcool éthylique. On étale la pâte obtenue sur le porte-échantillon ; la gomme laque, après évaporation de l'alcool, fixe les poudres et les isole de l'atmosphère.

b) **Détermination du degré d'avancement de la réaction par analyse chimique.**

Les méthodes suivantes sont applicables :

— hydrolyse du monocarbure formé (33) et dosage des hydrocarbures gazeux obtenus ;

— dosage du carbone non combiné, après « dissolution » chimique de l'uranium (15) et du monocarbure (2) ;

— dosage de l'uranium non combiné par réaction avec l'hydrogène et formation de l'hydrure stœchiométrique UH_3.

La dernière méthode, volumétrique, décrite par G. Baudin et coll. (34) nous a paru particulièrement simple à mettre en œuvre, et les résultats obtenus font l'objet du chapitre III ci-après.

c) **Examen micrographique.**

L'examen micrographique des éprouvettes agglomérées du mélange uranium-graphite, crues ou ayant partiellement réagi au cours des traitements thermiques décrits ci-dessus, soulève de grandes difficultés pour plusieurs raisons : la fragilité des éprouvettes, l'existence de plusieurs phases de dureté très différentes, la porosité.

— La fragilité des éprouvettes est grande : tant que la réaction n'a pas suffisamment progressé, l'éprouvette n'a guère plus de cohésion que l'aggloméré cru.

— Plusieurs phases de dureté et de nature différentes coexistent. Dans les agglomérés uranium-graphite crus, les particules d'uranium sont noyées et isolées dans la matrice de graphite, comme nous l'avons montré (fig. 5), et sont facilement arrachées pendant le polissage mécanique même ménagé. Dans les agglomérés ayant partiellement réagi coexistent trois phases, dont nous indiquons les duretés :

uranium : dureté Vickers = 220 (35) ;

monocarbure d'uranium : dureté Vickers = 770 ± 150 (2), pour un matériau fritté de masse volumique 10,84 g/cm^3 ;

graphite : sous la forme d'amas friables, résultant de l'agglomération, dureté non mesurable.

Même si le monocarbure, après traitement thermique à une température suffisamment élevée, forme une matrice continue, cette dernière est poreuse. Elle ne maintient pas solidement les particules d'uranium n'ayant pas entièrement réagi ou les amas de graphite. On constate encore des arrachements. Il n'est pas possible d'observer la section d'une éprouvette obtenue par sciage ou tronçonnage. On se contente d'examiner la surface externe et des plages très restreintes des surfaces de rupture.

α) Enrobage des éprouvettes :

Nous noyons les éprouvettes dans une résine polymérisable à froid ou à une température peu élevée. Si la résine est assez fluide et mouille bien, elle peut pénétrer dans les porosités ouvertes de la surface. Plusieurs auteurs procèdent à l'enlisement sous vide, soit en faisant le vide au-dessus de l'échantillon déjà enlisé (36), soit en introduisant la résine dans un récipient où on a établi un vide préparatoire et où l'échantillon a été préalablement dégazé (37). On rétablit la pression atmosphérique dès que l'échantillon est entièrement noyé.

Dans les deux cas on dégaze la résine elle-même, mais on dénature également sa composition par ébullition du liquide le plus volatil (catalyseur).

Après avoir utilisé ces méthodes, nous avons mis au point un procédé moins laborieux. Il consiste d'abord à dégazer l'échantillon, placé dans un tube de verre pyrex, en établissant un vide primaire, puis le tube est scellé sous la forme d'une ampoule. Cette ampoule est alors immergée dans la résine puis brisée : l'échantillon se trouve noyé, sous l'effet de la pression atmosphérique, sans qu'il y ait eu ébullition des composés volatils.

β) Polissage mécanique :

Il constitue l'opération la plus délicate. La couche de résine de faible épaisseur qui recouvre la surface (si on a noyé l'échantillon, la face à examiner étant contre le fond du moule) est éliminée par un polissage léger sur un papier émeri 600. On contrôle au microscope l'épaisseur de la couche restant à éliminer, en mettant au point sur la surface de la résine puis sur celle de l'échantillon. En même temps, on s'efforce d'amener la surface polie parallèle à la surface de l'échantillon. Dès que celle-ci apparaît, on entreprend le polissage à l'alumine sur feutre doux. On réduit sa durée au minimum.

γ) Attaque chimique :

La phase carbure est colorée par attaque chimique à l'aide du mélange classique ci-dessous :

acide nitrique	1 volume
acide acétique	1 volume
eau	1 volume
— durée de l'attaque	10 à 30 secondes

Le monocarbure, de couleur bleutée, se distingue nettement de l'uranium, blanc argenté et du graphite, gris foncé.

III. — ÉTUDE QUANTITATIVE DU DEGRÉ D'AVANCEMENT DE LA RÉACTION

1. Produits de la réaction.

Comme nous l'indiquons dans l'introduction, les auteurs s'accordent pour dire que si on porte un mélange d'uranium et de graphite à une température inférieure à 1 000 °C, seul le monocarbure UC se forme, à l'exclusion de UC_2 et U_2C_3. Nos résultats le montrent également.

Ainsi les agglomérés du mélange uranium-graphite stœchiométrique de UC après chauffage jusqu'à 1 050 °C environ, à la vitesse de 100 ou 200 °C/h, ont entièrement réagi et sont constitués par le monocarbure. Nous le constatons par la radiocristallographie (diagramme II, fig. 10), la dilatométrie et la micrographie. Cette dernière (fig. 6) montre que le monocarbure est constitué de grains fins, (3 μ environ) et que la porosité est importante. Quelques traces d'uranium résiduel sont visibles.

Le dosage chimique de l'uranium présent dans un aggloméré du mélange ayant subi un traitement thermique interrompu, tel que nous l'avons défini plus haut, donne directement le degré d'avancement de la réaction :

$$U + C \rightarrow UC$$

provoquée par ce traitement thermique.

2. Dosage par hydruration de l'uranium non combiné.

a) **Principe du dosage.**

La méthode décrite et mise au point par G. Baudin et coll. (34), consiste à mettre en présence d'hydrogène un alliage U-UC. L'uranium libre absorbe l'hydrogène suivant :

$$U + \frac{3}{2} H_2 \rightarrow UH_3$$

La réaction est complète et on obtient l'hydrure UH_3 stœchiométrique sous la forme de poudre très pyrophorique.

Ni le monocarbure d'uranium (38), ni les composés intermétalliques de l'uranium (39) ne réagissent avec l'hydrogène, ce qui justifie le dosage de l'uranium libre par la mesure du volume d'hydrogène absorbé.

En général le cermet se désintègre totalement lors de la formation de l'hydrure, même lorsque la teneur en uranium libre est faible vis-à-vis du monocarbure (1) : supérieure à 3 % en poids (34). G. Baudin et coll. indiquent, en fonction de la teneur en uranium libre, la température où la vitesse d'hydrogénation est maximale.

b) **Appareillage.**

Nous utilisons l'appareil de chargement en hydrogène construit au laboratoire par L. Espagno (40) et complété par P.-M. Boucher (41). Cet appareil a été réalisé pour étudier les équilibres dans les systèmes Zr-H, Hf-H, Nb-H, Ta-H, et les cinétiques d'hydrogénation. La réaction peut être observée (et la quantité d'hydrogène absorbée mesurée) à pression ou à volume constant. L'hydrogène réagissant est au préalable purifié et provient de la décomposition d'hydrures de zirconium dans un four secondaire.

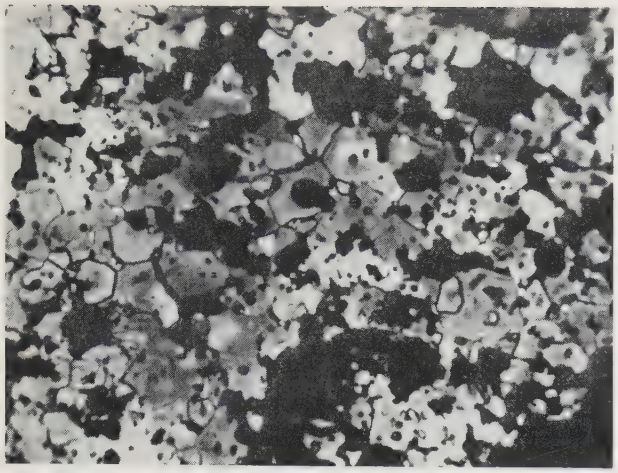


Fig. 6. — *Aggloméré d'uranium-graphite porté jusqu'à 1 050 °C : monocarbure et quelques traces d'uranium résiduel (blanc).* × 1 900 *(réduit de 3/11 à la reproduction.)*

3. Résultats de la détermination du degré d'avancement de la réaction.

a) **Généralités.**

Les essais du type discontinu que nous avons définis au chapitre précédent (dilatométrie, A.T.D., traitements thermiques sous ampoule) fournissent des éprouvettes ayant subi un chauffage à vitesse constante jusqu'à une température maximale θ_{max}, où elles sont refroidies rapidement par retrait du four afin d'interrompre le développement de la réaction et déterminer son degré d'avancement qui est (en %) :

$$\frac{\text{masse d'uranium combiné sous la forme de UC}}{\text{masse d'uranium libre présente avant traitement}}$$

ou le complément à 100 %, du rapport suivant :

$$\frac{\text{masse d'uranium libre après traitement}}{\text{masse d'uranium libre avant traitement}}$$

qu'on mesure réellement.

Cette seconde définition élimine l'erreur due à l'uranium déjà combiné avec des impuretés importantes, dans la poudre de départ (oxygène, azote), à condition de comparer le dosage de l'éprouvette ayant partiellement réagi et celui d'un échantillonnage du même lot de poudre ayant servi à sa préparation. Nous avons procédé de cette façon.

b) **Résultats.**

La figure 7 représente les variations du degré d'avancement de la réaction en fonction de θ_{max} pour deux vitesses de chauffage (100 et 200 °C/h) principalement utilisées pour les expériences continues d'A.T.D. et de dilatométrie.

Malgré la facilité du dosage, on constate une dispersion importante des points expérimentaux supérieure aux erreurs sur la mesure du volume d'hydrogène. Nous attribuons cette dispersion au fait que la cinétique de la réaction n'est pas reproductible, même si on conserve un processus expérimental immuable. On discerne donc difficilement si la courbe est continue au passage des points de transformation allotropique de l'uranium. Néanmoins les tronçons de courbes pour les températures inférieures à 670 °C d'une part (transformation $\alpha \rightarrow \beta$) et supérieures à 775 °C d'autre part (transformation $\beta \rightarrow \gamma$) semblent bien se raccorder comme il est figuré. La structure cristalline de l'uranium paraît donc sans influence marquante sur le déroulement de la réaction : nous ferons des observations complémentaires à ce propos dans l'étude dilatométrique et par A.T.D.

La température où la réaction commence, n'apparaît pas de façon démonstrative par cette méthode. Mais à 600 °C la réaction se manifeste nettement.

Au-dessus du taux de réaction de 80 %, les segments de courbes représentés en tirets sont estimatifs. En effet, la teneur en uranium libre devient inférieure à 20 %, valeur pour laquelle le rendement du dosage (ou le taux de la réaction $U + 3/2\ H_2 \rightarrow UH_3$) diminue rapidement (34). Les valeurs correspondantes du taux de la réaction $U + C \rightarrow UC$ sont donc par excès.

Les courbes relatives à 100 et 200 °C/h présentent la même allure à part le décalage vers les hautes températures pour la vitesse la plus grande. Nous donnerons des observations complémentaires sur l'influence de la vitesse de chauffage dans l'étude dilatométrique et par A.T.D.

Nous indiquons sur la même figure les variations de la pente de ces deux courbes (échelle arbitraire), représentant ainsi à un facteur près la vitesse de la réaction. On note, pour les deux vitesses de chauffage, l'accord satisfaisant de la température du maximum avec celles du maximum de la courbe dilatométrique dérivée et du maximum de la courbe d'A.T.D. (voir deuxième et troisième parties).

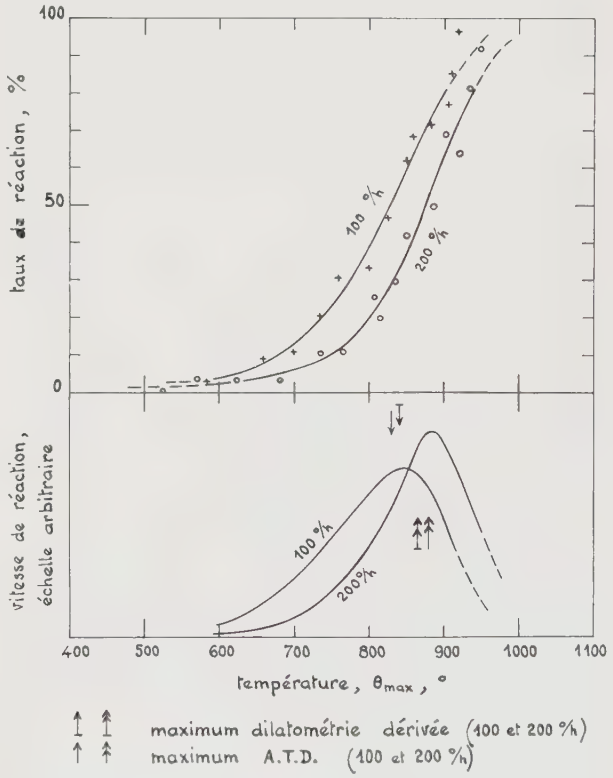


Fig. 7. — *Degré d'avancement de la réaction et vitesse de réaction en fonction de* θ_{max} *atteint pendant un chauffage à vitesse constante.*

ÉTUDE DILATOMÉTRIQUE

I. — GÉNÉRALITÉS

1. Particularités expérimentales.

a) Choix de la méthode dilatométrique.

Les phénomènes que la dilatométrie, *a priori*, peut mettre en évidence dans les agglomérés du mélange uranium-graphite sont :

α) le relâchement des contraintes induites par l'agglomération ;

β) la superposition des expansions purement thermiques des phases en présence : uranium, graphite, monocarbure d'uranium ;

γ) le frittage éventuel de la phase uranium ;

δ) le développement de la réaction $U + C \rightarrow UC$;

ε) les changements de volume spécifique de la phase uranium à la traversée des températures des transformations allotropiques.

On montrera, dans le chapitre suivant, que les variations relatives de dimensions liées aux phénomènes cités en ε, β et δ ont des ordres de grandeur très différents et sont dans les rapports approximatifs de 1, 100 et 1 000 respectivement. En particulier la réaction peut être accompagnée d'une augmentation de 10 % d'une des dimensions de l'échantillon.

Il n'est donc pas possible d'utiliser la dilatométrie différentielle dont l'intérêt réside dans le choix de coefficients d'amplification élevés. Nous sommes obligé d'adopter la dilatométrie absolue avec des coefficients d'amplification de 150 ou 75 pour la dilatation de l'éprouvette. L'existence de plusieurs phénomènes d'amplitudes très différentes est une des raisons pour lesquelles nous avons construit, en collaboration avec L. Espagno, un dilatomètre sous vide à amplification électronique, décrit par ailleurs (42). Comme nous l'avons exposé, l'appareil permet, au cours de l'expérience, de changer la sensibilité et surtout de revenir au zéro de l'organe de mesure de la dilatation. De cette façon il est possible de suivre avec une amplification importante, un phénomène de faible amplitude même s'il se superpose à un phénomène d'un ordre de grandeur supérieur.

b) Particularités de montage de l'échantillon.

L'échantillon, très fragile, n'est pas directement serré entre le poussoir et la butée du support du dilatomètre (dilatomètre Chevenard, à amplification optique), car, si la butée n'est pas exactement parallèle à l'extrémité de l'éprouvette, le contact se fait sur une surface réduite, qui peut en partie s'effriter. De même, si l'extrémité du poussoir n'est pas rigoureusement plane et parallèle à la face de l'éprouvette où il prend appui, la surface de contact peut être très inférieure à la section (7 mm²) du poussoir et son extrémité a tendance à « s'imprimer » sur l'éprouvette.

Nous pallions ces causes d'erreurs en disposant deux cales en silice (même matériau que le porte-échantillon et le poussoir) de forme appropriée, qui répartissent la poussée sur toute la surface des extrémités de l'éprouvette (fig. 8), soit 20 mm² environ.

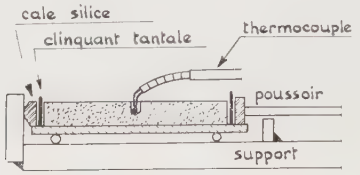


Fig. 8. — *Disposition de l'échantillon aggloméré dans le dilatomètre.*

Mis en contact directement avec la silice, les agglomérés d'uranium ou du mélange uranium-graphite attaquent celle-ci à haute température, fait déjà signalé (43). Entre les cales de silice et l'éprouvette, nous disposons donc des clinquants de tantale qui ne réagissent ni avec l'uranium ni avec le monocarbure (44).

La force des ressorts de rappel des poussoirs est réduite au minimum compatible avec la fidélité de l'enregistrement.

La soudure d'un thermocouple repose, par gravité, au fond d'un trou borgne percé dans l'échantillon. Un second thermocouple, logé de la même façon dans l'éprouvette étalon (« pyros ») permet de procéder à l'A.T.D. en même temps que la dilatométrie (voir 3e partie, ch. I).

2. Décomposition de UH_3 présent à l'état d'impureté dans l'uranium.

Au cours du premier chauffage des agglomérés contenant de l'uranium (uranium pur, mélanges uranium-graphite et uranium-carbone amorphe), la dilatométrie met en évidence une contraction importante qui se manifeste entre 170 et 250 °C sur l'échelle de température du

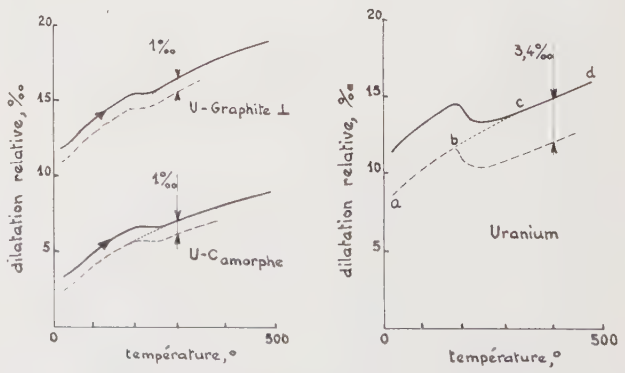


Fig. 9. — *Contraction due à la décomposition de l'impureté hydrure contenue dans la poudre d'uranium.*

« pyros ». Le phénomène est irréversible, car il n'apparaît pas au cours du refroidissement d'un cycle thermique limité à 350 °C. Si on impose aux courbes dilatométriques, comme le montre la figure 9, une translation parallèle à l'axe des dilatations (courbes en tirets), on peut amener dans le prolongement l'un de l'autre les segments de courbes *ab* et *cd* précédant et suivant la contraction et les raccorder par une ligne *bc* (ponctuée) qui rétablit la continuité de la dilatation. On évalue alors l'amplitude de la contraction :

— agglomérés uranium-graphite. . . . . 0,8 à 1,1 %
— agglomérés uranium-carbone amorphe. . . . . 1 %
— agglomérés d'uranium pur. . . . . 3 à 3,4 %

Cette construction qui permet « d'effacer » la contraction sera utilisée plus loin.

Le phénomène observé est la décomposition de l'impureté UH_3 :

$$UH_3 \rightarrow U + 3/2\ H_2 \uparrow + (30{,}7 \pm 0{,}3\ \text{Kcal/mole})$$

contenue dans la poudre d'uranium, comme le montrent nos analyses, par spectrographie de masse, de gaz extraits : le volume d'hydrogène correspond à la teneur en UH_3 indiquée par le C.E.A. En outre, nous observons très nettement la décomposition exothermique par l'A.T.D. (III[e] partie) et la contraction s'interprète bien comme la disparition de UH_3 (masse volumique 10,9 g/cm^3) au profit de l'uranium (masse volumique 19 g/cm^3).

II. — ÉTUDE DE L'ANISOTROPIE DU COMPORTEMENT DILATOMÉTRIQUE PENDANT LA RÉACTION

1. Observations préliminaires.

Plusieurs auteurs rapportent que, si on chauffe un mélange uranium-graphite, stœchiométrique de UC, préalablement aggloméré à froid, la réaction $U + C \rightarrow UC$ se produit avec une importante expansion du volume : de l'ordre de 7 % (45) et même 20 % (16). Nous discuterons plus loin cette dernière valeur. On rapporte aussi (18) que dans le cas de la poudre d'uranium d'origine calciothermique, la densité apparente de l'aggloméré est toujours supérieure à celle du produit dit « fritté », quelle que soit la pression d'agglomération à froid des poudres.

En général, il n'est pas précisé si les variations des densités apparentes sont déterminées directement ou calculées d'après les modifications d'une ou plusieurs dimensions. Dans aucun cas, on ne signale la forte anisotropie du comportement dilatométrique, que nous avons mise en évidence et que nous décrivons dans ce chapitre. En effet, la simple mesure avant et après réaction des cotes des barreaux (définis précédemment page 11) conduit aux variations relatives suivantes :

— dimension $\perp$ (L ou *l*) : retrait de. . . 2 à 4 %
— dimension $//$ (*h*) : expansion. . . . . 10 à 12 %

Elles entraînent une augmentation de volume de l'ordre de 5 à 10 %.

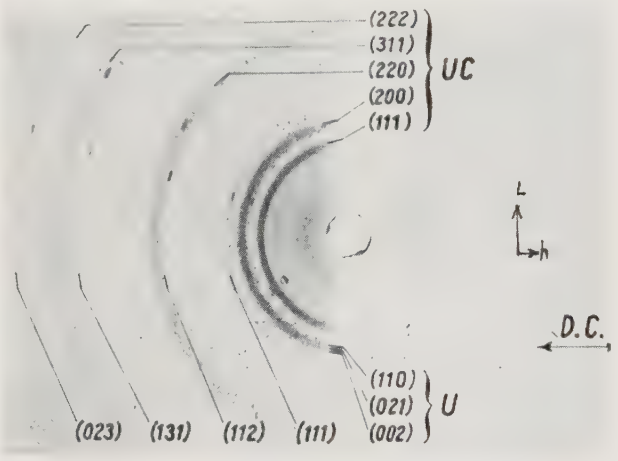
Remarquons que théoriquement la formation de UC, de masse volumique 13,6 g/cm^3, devrait entraîner une diminution du volume puisque la masse volumique initiale de nos agglomérés du mélange est de 10,7 g/cm^3 environ.

Nous avons donc procédé à l'étude dilatométrique de chacune des dimensions des agglomérés (77) eu égard à la direction de la compression; nous attribuons la forte anisotropie observée à la texture imposée au graphite pendant l'agglomération à froid des poudres. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons déterminé par la radiocristallographie l'orientation éventuelle des phases en présence dans les échantillons agglomérés crus ou traités.

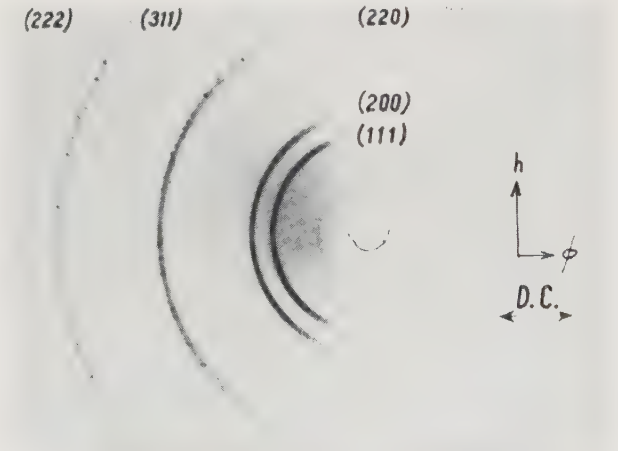
2. Examen radiocristallographique des agglomérés.

A la suite de la description de la méthode photographique utilisée (p. 13), nous avons indiqué que le graphite présente, dans les agglomérés crus du mélange, une orientation semblable à celle mise en évidence dans les agglomérés de graphite pur.

A l'aide de la même méthode, nous avons étudié les



I. U-C $\perp$ *porté jusqu'à* 875° *à* 100°/h : UC + U + *graphite.*



II. U-C $\perp$ *porté jusqu'à* 1 050° *à* 100°/h : UC *seul.*

Fig. 10. — *Diagrammes d'agglomérés d'uranium-graphite partiellement combiné* (I) *et totalement combiné* (II). *Réflexion sur une face perpendiculaire à la direction de compression* (D.C.), *rayonnement* Cu Kα, *échantillon fixe.*

agglomérés du mélange ayant partiellement réagi pendant un traitement thermique interrompu (méthode discontinue) afin de voir l'orientation éventuelle des phases pendant la réaction. On constate (fig. 10, diagramme I) :

— lorsque les agglomérés sont portés à une température maximale inférieure à 1 000 °C, la coexistence de trois phases : l'uranium et le graphite non combinés, et le monocarbure formé;

— la non-orientation de l'uranium et la conservation de l'orientation du graphite n'ayant pas réagi, conformément aux observations faites sur le mélange cru et sur les agglomérés de graphite pur et d'uranium pur. On distingue en effet un renforcement de l'anneau (0002) du graphite dans la direction de compression, sur le film;

— la non-orientation du monocarbure formé;

— la cristallisation du monocarbure plus fine que celle de l'uranium. Les échantillons étant fixes par rapport au faisceau, la différence apparaît nettement entre la ponctuation grossière des anneaux relatifs à U et la continuité des anneaux relatifs à UC.

Ces résultats restent valables tout au long du cycle thermique. Le diagramme II (fig. 10), obtenu sur un aggloméré complètement transformé en UC, confirme la non-orientation du monocarbure, bien qu'il se soit formé dans un milieu anisotrope, et la cristallisation fine déjà observée par la micrographie (fig. 6).

3. Comportement dilatométrique des composants purs agglomérés.

Afin de mieux comprendre la relation entre les variations des dimensions des agglomérés du mélange et le développement de la réaction, nous avons étudié le comportement dilatométrique, suivant les trois dimensions, des agglomérés d'uranium pur et de graphite pur.

a) Agglomérés d'uranium pur :

La dilatométrie, effectuée dans les conditions précisées page 18 (sous vide, vitesse de chauffage 100 °C/h, dilatation absolue), montre le comportement identique des dimensions $\perp$ et $//$, en accord avec le fait que l'uranium aggloméré ne présente pas d'orientation préférentielle (rayons X). Or, on sait que les mailles α et β de l'uranium ont une dilatation très anisotrope (46) et qu'une texture modifie les coefficients de dilatation de l'agrégat (47). La figure 11 reproduit la dilatométrie effectuée sur une dimension $\perp$ d'un barreau. La contraction, visible au chauffage entre 170 et 250 °C, est liée à la décomposition de l'hydrure (voir p. 18).

Au chauffage, la température de 775 °C divise très nettement la courbe dilatométrique en deux parties. Au-dessous, la dilatation est sensiblement régulière. Mais dès qu'on dépasse 775 °C, un retrait, dû au frittage de l'uranium, se manifeste brusquement et se poursuit jusqu'à la température maximale du cycle. Ce retrait correspond à une contraction résiduelle, à l'ambiante, de l'ordre de 10 %. Au cours de ce traitement thermique (chauffage jusqu'à 1 050 °C, à 100 °C/h), les agglomérés d'uranium voient leur masse volumique varier de 12 à 16,5 g/cm^3 soit 90 % de la valeur maximale théorique (18,5 g/cm^3).

La courbe de refroidissement a la même allure que pour le métal massif : en particulier, deux contractions isothermes qui correspondent aux transformations allotro-

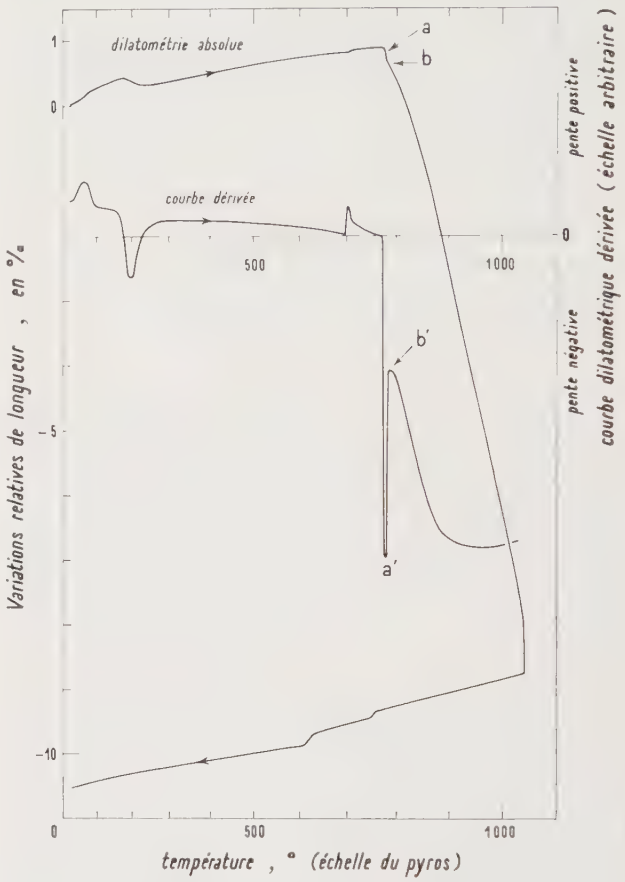


Fig. 11. — *Dilatométrie absolue et courbe dilatométrique dérivée d'un barreau aggloméré d'uranium pur* (100°/h).

piques $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ de l'uranium, apparaissent à 770 et 640 °C. Par contre, les amplitudes des contractions sont plus faibles que celles observées dans le métal massif : 0,5 et 1,2 ‰ contre 2,4 et 3,6 ‰ pour $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ respectivement, valeurs calculées d'après les résultats de H. Klepfer et coll. (46). Si on considère la courbe de chauffage relative à l'aggloméré d'uranium non fritté, on n'observe pas de dilatations isothermes liées aux transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$, devraient théoriquement apparaître à 674 et 779 °C. On distingue tout au plus une irrégularité de dilatation vers 695 °C, dont l'amplitude ne correspond d'ailleurs pas aux valeurs citées ci-dessus.

On a tracé sur la même figure (fig. 11) la courbe dérivée dont l'ordonnée représente la pente de la courbe dilatométrique. Cette dernière quantité est la résultante de l'expansion thermique et des phénomènes supplémentaires éventuels tels que le retrait linéaire sous l'influence du frittage.

La première bosse, entre 50 et 100 °C de l'échelle du pyros correspond à un écart de température entre pyros et

échantillon, comme nous l'avons constaté en dilatométrie-A.T.D., et n'a pas d'autre signification physique. La dépression, visible entre 180 et 250 °C environ, représente la contraction due à la décomposition de l'hydrure.

Si on effectue avec le maximum de précision le tracé de la courbe dérivée, l'irrégularité de dilatation visible à 695 °C se traduit par un pic dirigé vers le haut (expansion). Nous reviendrons plus loin sur ce phénomène qui apparaît également dans les mélanges uranium-carbone (voir p. 28) et que nous identifions avec la transformation allotropique $\alpha \rightarrow \beta$ de l'uranium.

La température de 775 °C partage aussi la dilatométrie dérivée en deux arcs bien distincts. En dessous, à part les trois phénomènes déjà cités, on n'observe pas de changement important du coefficient de dilatation : il garde une valeur positive qui décroît légèrement quand la température s'élève. Cette décroissance est due au frittage de l'uranium dont la cinétique est relativement lente en phases α et β (48). On note également un coefficient de dilatation plus élevé en bas de la phase β qu'en haut de la phase α qui s'explique par la cinétique de frittage plus lente en β qu'en α (48).

Par contre, au-dessus de 775 °C, l'apparition brusque du retrait correspond sur la courbe dérivée à une ordonnée fortement négative dont la valeur absolue croît avec la température. Mais ce phénomène est précédé d'une seconde irrégularité dilatométrique, moins nettement visible sur la dilatométrie absolue, qui se traduit par un pic *a'* (fig. 11) très négatif (contraction) entre 775 et 785 °C. Nous étudierons plus loin cette irrégularité qui apparaît aussi dans le mélange uranium-carbone (voir p. 28). Par la dilatométrie-A.T.D., nous montrerons qu'elle s'identifie à la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ de l'uranium. Or, dans nos conditions, cette transformation s'accompagne d'une contraction et non d'une expansion comme le voudrait l'augmentation de volume spécifique. Cette contraction a été également signalée par B. Pinteau et G. Cizeron (49). Mais nous pensons qu'elle n'est pas due uniquement au retrait rapide lié au frittage en phase γ (78) se superposant, en la masquant, à l'expansion due à la transformation. On devrait alors observer, pendant la transformation (point *a*, fig. 11), un retrait plus lent ou tout au plus égal à celui visible en *b*, qui correspondrait sur la dilatométrie dérivée à l'ordonnée de *a'* supérieure ou égale à celle de *b'*. Nous pensons que ce phénomène est dû à une vitesse de frittage anormalement élevée pendant la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ (palier *a'*), vitesse supérieure à celle observée en bas de la phase γ (point *b'*, au-dessus de 785 °C).

Un agrandissement photographique partiel, autour de 750 °C, de la dilatométrie de la figure 11 est donné à la figure 33 (courbe 1) : il permet de mieux situer les derniers phénomènes que nous venons de décrire.

b) **Agglomérés de graphite pur.**

A l'opposé des résultats obtenus sur les agglomérés d'uranium pur, la dilatométrie effectuée dans les mêmes conditions (sous vide, vitesse de chauffage 100 °C/h, dilatation absolue) sur chacune des dimensions des agglomérés de graphite met en évidence une importante anisotropie. La figure 12 montre les enregistrements dilatométriques de la dimension // et d'une des dimensions ⊥ : nous avons vérifié, dans le cas d'un barreau, que les dimensions L et *l* ont le même comportement. Malgré la différence des amplitudes de la dilatation, les deux courbes relatives au premier cycle ont le même aspect.

α) Expansion résiduelle au premier cycle :

L'expansion résiduelle visible au premier cycle thermique résulte du coefficient de dilatation anormalement élevé entre 20 et 500 °C au chauffage. En effet, les courbes de refroidissement sont régulières. Le phénomène correspondant à l'expansion est irréversible, comme le montre d'une part le premier refroidissement et d'autre part le second cycle, dans lequel chauffage et refroidissement se superposent parfaitement. A 500 °C, au premier chauffage, l'échantillon se trouve donc dans un état pratiquement stable. La stabilité est complète à 1 000 °C, car l'enregistrement du second cycle peut se déduire du chauffage du premier cycle par une translation rigoureuse (fig. 12, dimension ⊥, premier et deuxième cycles).

Plusieurs explications de l'expansion résiduelle peuvent être avancées :

— l'anisotropie de dilatation de la maille cristalline,
— le départ de gaz occlus,
— la relaxation des contraintes créées par compression.

La première nous semble peu probable car l'anisotropie persiste au-dessus de 500 °C, et au second cycle, alors que l'échantillon est stable. L'analyse, par spectrographie

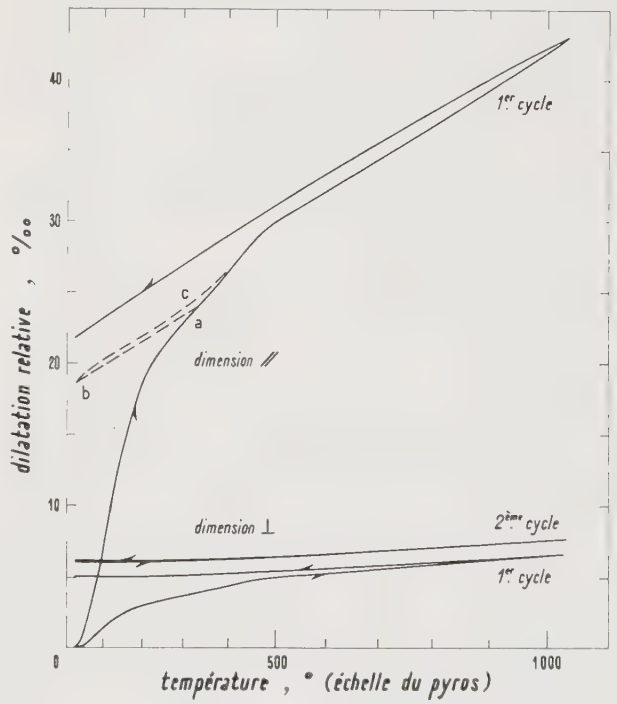


Fig. 12. — *Comportement dilatométrique d'un barreau aggloméré de graphite pur perpendiculairement et parallèlement à la direction de compression* (100°/h).

de masse, des gaz extraits du graphite, dans les mêmes conditions expérimentales, montre que ceux-ci commencent à sortir au-dessus de 300 °C et sortent encore à 800 °C. Nous considérons la relaxation des contraintes comme l'explication la plus plausible. Elle est confirmée en imposant à l'échantillon, au cours du cycle thermique décrit ci-dessus (fig. 12), un passage intermédiaire par la température ambiante (arcs *ab* et *bc*). La relaxation, visible jusqu'à 330 °C (arc O*a*), cesse en *a*. Les arcs *ab* et *bc* correspondent à une expansion thermique pure. La relaxation ne réapparaît qu'en *c*, à une température sensiblement égale à celle atteinte au cours du dernier chauffage (point *a* : 330 °C).

β) Courbes dilatométriques dérivées :

Elles confirment, sous une autre forme, les remarques précédentes. Nous avons construit (fig. 13) les dérivées des courbes dilatométriques obtenues au premier chauffage sur les dimensions ⊥ et // d'un aggloméré de graphite : les ordonnées relatives à la dimension ⊥ sont × 5 pour faciliter la comparaison.

De cette façon, nous mettons en évidence le comportement analogue, *à un facteur près*, des deux dimensions. La valeur anormalement élevée des coefficients de dilatation ⊥ et // apparaît bien entre 20 et 500 °C (arcs *ab*). Nous n'expliquons pas l'existence des deux pics à 100 et 400 °C environ. Nous rapprochons néanmoins le premier de celui, moins important, observé sur l'uranium aggloméré (fig. 11) entre 50 et 100 °C dans l'échelle du pyros. Le déséquilibre thermique, invoqué pour l'uranium, n'est pas suffisant, ici, pour expliquer le pic observé entre 20 et 250 °C sur le graphite.

Au-dessus de 500 °C, la dilatation est régulière et purement thermique.

4. Comportement dilatométrique du mélange uranium-graphite aggloméré :

a) Observations préliminaires.

Nous avons enregistré la dilatation des trois dimensions des agglomérés uranium-graphite au cours de cycles thermiques complets, de 20 à 1 050 °C, à la vitesse de chauffage de 100 °C/h.

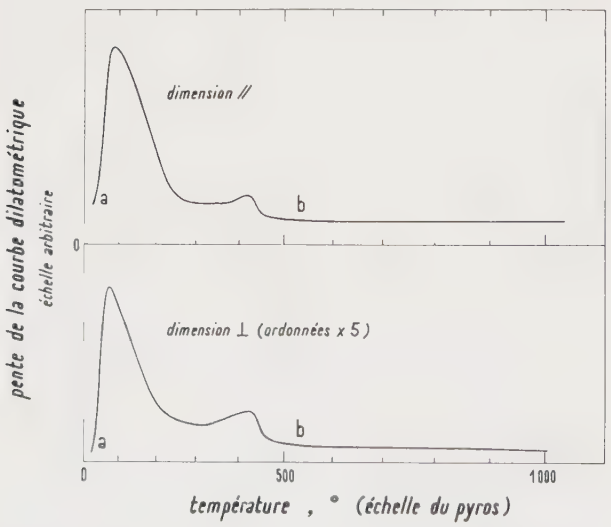


Fig. 13. — *Courbes dilatométriques dérivées obtenues avec les dimensions ⊥ et // d'un barreau aggloméré de graphite pur.*

Tout d'abord, nous constatons que les dimensions // des pastilles et des barreaux (*h*) ont des comportements dilatométriques semblables (courbe B, fig. 14) et que, de même, les dimensions L et *l* d'un barreau varient selon la même courbe A. Notre étude repose donc, en général sur l'observation des dimensions *h* et L d'un barreau aggloméré.

Sur les quatre courbes A, B, C et D, toutes relatives à des mélanges uranium-carbone, une contraction apparaît dans l'intervalle 170-250 °C et correspond, comme nous l'avons montré plus haut (fig. 9), à la décomposition de l'hydrure UH_3 contenu comme impureté dans la poudre d'uranium.

La simple comparaison des courbes A et B (fig. 14) permet de délimiter plusieurs intervalles de température, que nous justifierons plus loin :

— intervalle 20-710 °C :

les dimensions ⊥ et // du barreau varient dans le même sens et de façon analogue (arcs ac_1 et ac_2 des courbes A et B). Notons les amplitudes plus élevées pour la dimension //, et la décroissance apparemment régulière des coefficients de dilatation des dimensions ⊥ et // tout au long de l'intervalle 250-710 °C.

— intervalle 710-950 °C :

Par contre, nous observons dans cet intervalle un comportement anisotrope caractérisé par le retrait de 2,8 % de la dimension ⊥ (arc $c_1 d_1$) et l'expansion de 8,2 % de la dimension // (arc $c_2 d_2$). L'anisotropie des variations résiduelles de dimensions mesurées à l'ambiante avant et après réaction est donc la conséquence à peu près exclusive de l'anisotropie qui se développe dans l'intervalle limité de température de 710-950 °C.

— intervalle 950-1 050 °C : faible expansion isotrope et fin du chauffage.

— refroidissement de 1 050 à 20 °C : les courbes $e_1 f_1$ et $e_2 f_2$ ont une forme régulière et quasi-linéaire et présentent la même inclinaison sur l'axe des températures. Elles correspondent à la contraction purement thermique du monocarbure UC produit par la réaction :

$$U + C \rightarrow UC$$

Nous avons indiqué en effet (p. 16) que la réaction se produisait pendant le chauffage et se terminait vers 1 000 °C.

Dans le but de décrire plus précisément les phénomènes qui déterminent le comportement dilatométrique, nous comparons les courbes A et B (fig. 14) à celles obtenues sur les composants purs.

b) Comparaison avec les agglomérés d'uranium.

L'examen de la figure 14 (courbes A et B) et de la figure 11 (courbe dilatométrique vraie) permet de faire l'hypothèse que sur toute l'étendue du chauffage du mélange uranium-graphite, la phase uranium ne fritte pas. En effet :

— la décroissance régulière du coefficient de dilatation du mélange entre 200 et 710 °C pourrait être interprétée comme une densification liée au frittage de l'uranium.

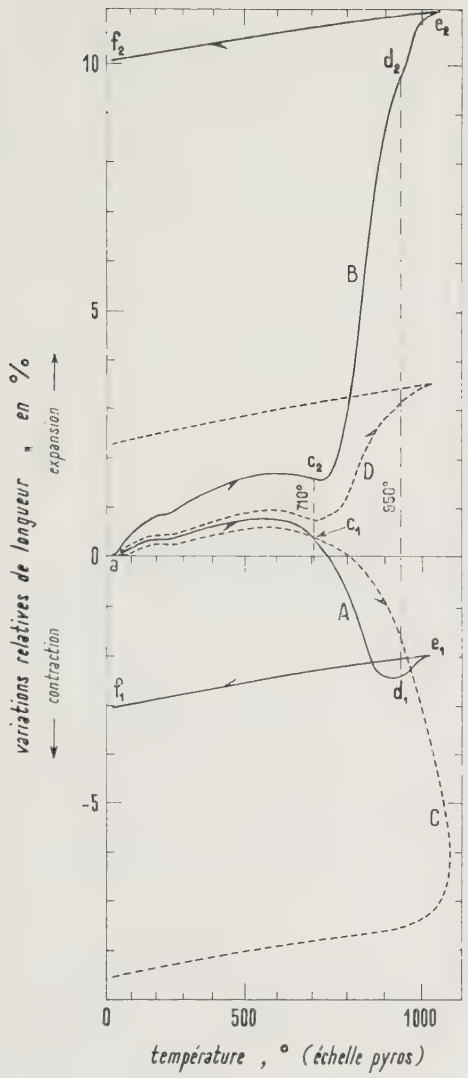


Fig. 14. — *Comportement dilatométrique, en fonction de la température, d'agglomérés du mélange uranium-carbone* (100°/h).
A *uranium-graphite, dimension* ⊥.
B *uranium-graphite, dimension* //.
C *uranium-carbone amorphe.*
D *uranium-graphite,* 1/3 × *(variations relatives de volume).*

Or, on sait (48) et nous avons constaté (fig. 11) que la cinétique de frittage de l'uranium est très lente dans cet intervalle de température (phases α et β) et ne pourrait expliquer le retrait relativement important observé jusqu'à 710 °C;

— de plus, la température de 780 °C ne correspond pas, dans le mélange à une discontinuité dilatométrique comme c'est le cas pour l'uranium : la courbe A (dimension ⊥) affecte une forme régulière au voisinage de 780 °C.

Pour la dimension // (courbe B), on pourrait rapprocher cette dernière température de celle où apparaît l'anisotropie (710 °C) : mais on peut difficilement admettre que l'importante expansion de la dimension //, visible au-dessus de 710 °C, soit liée à un frittage d'une des phases présentes, frittage qui devrait entraîner une densification. Nous confirmerons le non-frittage de l'uranium dans l'étude par l'A.T.D. (troisième partie). L'examen micrographique des agglomérés du mélange non réagis (fig. 5) indique, avec les réserves formulées plus haut (p. 14), que les particules d'uranium sont disséminées sans contact entre elles dans le graphite et de ce fait ne peuvent pas fritter.

La densification par frittage du monocarbure formé n'intervient pas non plus. En effet, il faut porter le monocarbure au-dessus de 1 800 °C pour que la cinétique du frittage soit utilisable en pratique (50, 51, 11, 52).

La dilatométrie confirme ce fait car nous n'observons pas de densification du monocarbure en haut du cycle thermique, vers 1 000 °C (points e_1 et e_2, fig. 14).

c) Comparaison avec les agglomérés de graphite.

Le graphite formant, au sein des agglomérés du mélange, une matrice continue (fig. 5), on peut s'attendre, tant que la réaction entre l'uranium et le carbone n'intervient pas, à ce que le comportement dilatométrique du mélange soit analogue à celui du graphite.

La figure 15 rapproche les enregistrements dilatométriques, au premier cycle, obtenus sur les dimensions ⊥ et // de barreaux de graphite pur et du mélange uranium-graphite. Pour ces derniers nous avons fait abstraction de la contraction due à la décomposition d'UH_3 selon le procédé indiqué page 18 et figure 9.

L'écart entre les amplitudes de dilatation de U — C ⊥ et U — C //, moins important que pour C ⊥ et C //, montre que l'orientation préférentielle du graphite est moins poussée dans les agglomérés du mélange que dans le graphite pur.

La décroissance des coefficients de dilatation du mélange peut s'expliquer, jusqu'à 500 °C, par l'effet analogue observé sur le graphite et que nous avons attribué à la relaxation des contraintes d'agglomération.

Par contre la décroissance de la pente de la courbe relative au mélange, dans l'intervalle 500-710 °C, ne peut s'expliquer par la seule présence du graphite puisque sa dilatation devient linéaire. Nous allons montrer qu'au-dessus de 500 °C environ un autre phénomène intervient.

Le comportement dilatométrique du mélange au cours de cycles successifs dont les températures maximales ne dépassent pas 500 °C (fig. 16) met en évidence ce phénomène.

En premier lieu, nous constatons, sur cette figure, que l'analogie entre le comportement du mélange et du graphite (fig. 12, arcs *ab* et *bc*) se poursuit. Au cours du premier chauffage (cycle 1) la relaxation des contraintes croît avec la température. Le premier refroidissement (cycle 1) et le chauffage qui suit (cycle 2) correspondent à l'expansion purement thermique de l'aggloméré. La relaxation ne réapparaît qu'en haut du second chauffage, lorsque la température s'approche de celle atteinte au premier chauffage. Le cycle n° 4 (second cycle limité à 470 °C) montre la relaxation complète.

En second lieu, les courbes de refroidissement des cycles 1, 2, 3 et 4 (fig. 16) et une partie des courbes de chauffage des cycles 2 et 3 (jusqu'à 250 et 350 °C res-

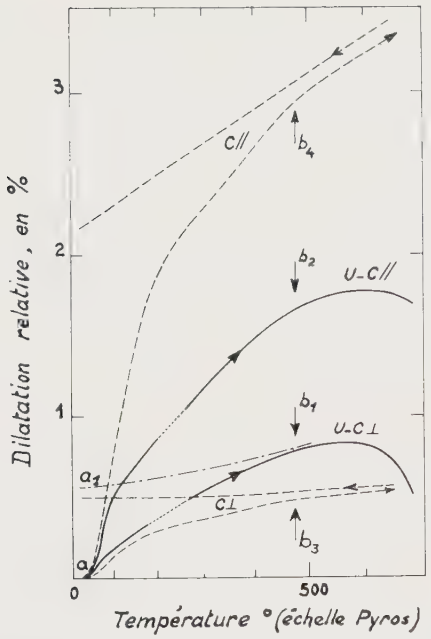


Fig. 15. — *Comparaison entre les dilatations au premier chauffage des agglomérés d'uranium-graphite et de graphite pur.*

pectivement) sont superposables et représentent donc l'expansion purement thermique de la dimension ⊥ de l'aggloméré uranium-graphite.

Cette courbe est importante car elle permet d'estimer la température du début de la réaction. En effet, nous avons reporté sur la figure 15 une courbe $a_1\ b_1$ identique à celle du cycle 4 (fig. 16) de telle sorte qu'elle soit tangente à la courbe relative à U — C ⊥. Nous déterminons ainsi le point de tangence b_1 et, de la même manière, son équivalent b_2 relatif à la dimension //.

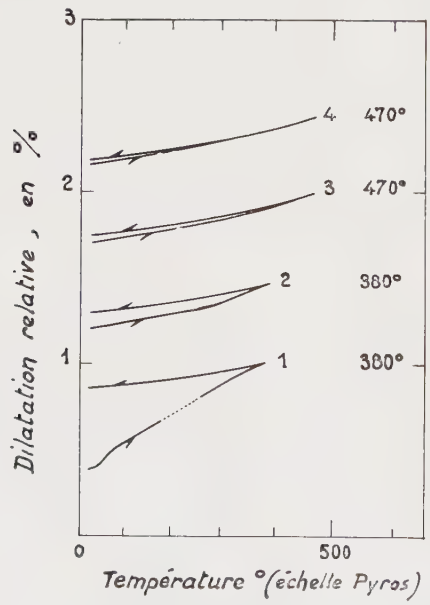


Fig. 16. — *Cycles dilatométriques successifs, limités à 380° (cycles 1 et 2) et 470° (cycles 3 et 4) effectués sur un aggloméré du mélange uranium-graphite (dimension ⊥).*

L'arc $a\ b_1$ représente donc la relaxation des contraintes dans le graphite contenu dans le mélange, relaxation qui se termine pratiquement en b_1 par analogie avec le graphite pur (ab_3). Par contre l'arc $a_1\ b_1$ représente l'expansion purement thermique du mélange et met en évidence qu'au-dessus de b_1 (450 à 500 °C), la diminution de plus en plus importante de la pente des courbes dilatométriques n'est plus imputable au graphite mais est la conséquence d'un autre phénomène : le début de la réaction U + C → UC.

Nous interprétons donc le comportement faiblement anisotrope, au-dessus de b_1, comme la superposition d'une expansion purement thermique anisotrope et d'un retrait isotrope provoqué par la réaction. Nous appelons l'intervalle 500-710 °C : *stade isotrope* de la réaction. La température du début de réaction (points b_1 et b_2, 450-500 °C) est en bon accord avec les valeurs déjà trouvées (voir p. 9).

Conclusions relatives aux alinéas b) et c).

La comparaison des dilatométries effectuées sur l'uranium pur, le graphite pur et le mélange a permis de partager l'intervalle 20-710 °C, où les pentes des courbes dilatométriques relatives aux agglomérés du mélange semblaient décroître régulièrement, en deux parties :

— de 20 à 450-500 °C : comportement analogue au graphite pur; la relaxation des contraintes dues à l'agglomération entraîne une expansion anormale des dimensions se terminant vers 500 °C.

— de 450-500 à 710 °C : apparition et progression de la réaction entraînant des variations semblables des trois dimensions. Nous appelons cet intervalle, *stade isotrope* de la réaction.

d) Etude de l'anisotropie proprement dite.

Appelons *stade anisotrope* du développement de la réaction, l'intervalle de température 710-950 °C, défini plus haut, où l'anisotropie dilatométrique apparaît. Rapprochons cette anisotropie de l'existence, au sein des agglomérés, d'une phase (graphite) présentant une orientation préférentielle marquée.

Afin d'expliquer le retrait des dimensions ⊥ et l'expansion simultanée de la dimension //, on pourrait imaginer la superposition de deux phénomènes dans l'intervalle de température considéré :

— une expansion purement thermique, anisotrope, de l'aggloméré;

— un retrait isotrope, qui pourrait correspondre à la formation de UC avec une masse volumique théorique de 13,6 g/cm³ au sein d'un aggloméré de masse volumique plus faible (10,7 g/cm³, voir tableau V).

Si la valeur absolue du retrait est comprise entre les valeurs des expansions ⊥ et //, la superposition des deux phénomènes donne l'effet cherché. Or l'écart entre les expansions thermiques ⊥ et // de l'aggloméré est au plus égal à l'écart des expansions thermiques ⊥ et // du barreau de graphite pur dans le même intervalle 710-950 °C soit (d'après la figure 12) :

— 0,06 % pour la dimension ⊥;
— 0,55 % pour la dimension //.

L'écart ainsi obtenu est très inférieur à celui observé dans l'intervalle 710-950 °C, entre le retrait de 2,8 % de la dimension $\perp$ et l'expansion de 8,2 % de la dimension $//$. Les composantes « expansion thermique » suivant les directions $\perp$ et $//$ n'expliquent donc pas l'anisotropie.

Celle-ci ne peut alors s'expliquer que par la réaction de l'uranium désorienté avec le graphite orienté et de structure cristalline anisotrope. L'étude, dans les mêmes conditions expérimentales, de la réaction dans un mélange (aux mêmes proportions) d'uranium-carbone amorphe aggloméré, confirme la dernière hypothèse : nous constatons que les trois dimensions d'un tel aggloméré ont le même comportement dilatométrique (courbe C, fig. 14). L'intervalle 710-950 °C de l'anisotropie disparaît et la réaction se traduit par un retrait isotrope croissant régulièrement avec la température.

e) Variations du volume spécifique des agglomérés uranium-graphite pendant la réaction.

Afin de compléter l'étude dilatométrique, nous avons mesuré directement, par la dilatométrie, les variations du volume spécifique des agglomérés, selon un procédé que nous décrivons.

α) Particularité expérimentale :

En premier lieu, nous agglomérons un barreau de sorte que la hauteur h soit la plus voisine possible de la largeur $l = 5$ mm. Pour cela nous agissons sur le remplissage de la matrice de compression. Il est alors possible de découper de ce barreau, avec précaution, trois blocs cubiques de $5 \times 5 \times 5$ mm, d'une bonne précision géométrique.

Les trois blocs indexés 1, 2 et 3 sont juxtaposés dans le dilatomètre et orientés de façon à présenter les dimensions L, l et h respectivement, du barreau initial, parallèles à la direction de mesure (fig. 17).

Si L_i, l_i et h_i sont les cotes des blocs à la température ambiante, avec les notations adoptées pour les barreaux, les variations du volume spécifique de l'échantillon lorsqu'il est porté à une température donnée s'écrivent :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta L_1 + \Delta l_2 + \Delta h_3}{L_1 + l_2 + h_3}$$

où ΔL_1, Δl_2, Δh_3 sont les variations des dimensions correspondantes lorsque la température passe de l'ambiante à la température considérée. Le dilatomètre mesure :

$$\frac{\Delta L_1 + \Delta l_2 + \Delta h_3}{L_1 + l_2 + h_3}$$

soit :

$$\frac{\Delta L_1 + \Delta l_2 + \Delta h_3}{3\,h} = \frac{1}{3}\,\frac{\Delta V}{V}$$

car le barreau a été aggloméré de sorte que :

$$h = h_3 = l_2 = l = 5 \text{ mm}$$

et tronçonné de façon à avoir :

$$L_1 = l = l_2 = 5 \text{ mm}$$

β) Résultat et interprétation :

La courbe D (fig. 14), obtenue selon la méthode ci-dessus, représente $1/3 \times$ (variations relatives de volume) d'un aggloméré uranium-graphite. La courbe offre un aspect voisin de B et nous distinguons les mêmes intervalles de température en faisant à nouveau abstraction de la diminution du volume, visible entre 170 et 250 °C, liée à la décomposition de UH_3 (voir p. 18) :

— intervalle 20-500 °C : la valeur anormalement élevée du coefficient d'expansion en volume et sa décroissance régulière sont dues à la relaxation des contraintes d'agglomération ;

— intervalle 500-710 °C : le début de la réaction (stade isotrope) entraîne une diminution progressive du coefficient d'expansion en volume. Il en résulte une densification que nous évaluons à 1,5 % entre 500 et 710 °C ;

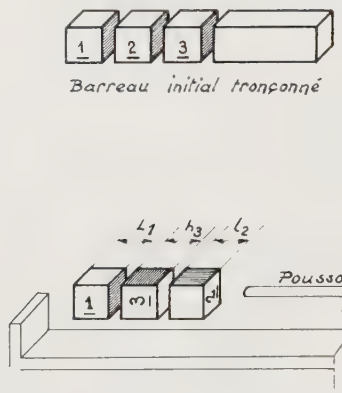


Fig. 17. — *Vue « en éclaté » de la disposition adoptée dans le dilatomètre pour la mesure directe des variations relatives de volume des agglomérés.*

— intervalle 710-950 °C : le stade anisotrope du développement de la réaction se caractérise par une importante expansion du volume que nous évaluons à trois fois l'écart observé (2,4 %) sur la courbe D entre 710 et 950 °C : soit 7,2 % en volume ;

— intervalle 950-1 050 °C : faible gonflement et fin de la réaction ;

— la courbe D (fig. 14) met également en évidence, à la fin du cycle thermique, un gonflement volumétrique résiduel de $2{,}3 \times 3$ soit 7 % environ.

γ) Comparaison avec le mélange uranium-carbone amorphe :

Les trois dimensions des agglomérés uranium-carbone amorphe ayant le même comportement dilatométrique, la courbe C représente également le tiers de la variation du volume spécifique de l'échantillon. La réaction, contrairement au cas uranium-graphite, entraîne une densification régulière de l'aggloméré, qui croît avec la température. A la fin du cycle thermique, on observe une contrac-

tion résiduelle des dimensions de 8,5 % environ, correspondant à une diminution de 28 % du volume de l'aggloméré.

On pourrait penser que ce serait là un moyen de préparer UC avec une masse volumique élevée. Malheureusement, elle ne dépasse pas celle obtenue avec le mélange uranium-graphite.

δ) Comparaison avec le degré d'avancement de la réaction :

Si on rapproche les intervalles de température de 500-710 °C et 710-950 °C de la courbe donnant le degré d'avancement de la réaction en fonction de la température, pour la vitesse de 100 °C/h (fig. 7), on constate :

— que le stade isotrope du développement de la réaction, caractérisé par une densification, correspond à un avancement faible : de 0 à 12 % environ;

— que le stade anisotrope, caractérisé par un gonflement, correspond à une progression rapide du taux de la réaction, allant environ de 12 à 90 %.

ε) Comparaison de nos résultats avec ceux donnés dans la littérature :

Comme nous le disions au début de ce chapitre, la première évaluation, en date, des variations de volume pendant la réaction $U + C \rightarrow UC$ entre les poudres d'uranium et de graphite est donnée par E. Barnes et coll. (45) : gonflement de l'ordre de 7 %, valeur comparable à nos résultats (7,2 % dans le cas de la figure 15, 5 à 10 % pour l'ensemble de nos expériences).

Par contre, la diminution de 20 % de la masse volumique pendant la réaction, indiquée par H. J. Hedger et M. C. Regan (16) dépasse nettement nos valeurs. A la lumière de nos résultats, nous pensons interpréter les essais dilatométriques, brièvement décrits par ces auteurs, de la façon suivante :

— ces essais, effectués dans des conditions voisines des nôtres (vitesse de chauffage 100 à 500 °C/h) mettent en évidence une faible expansion initiale (3 %) suivie de changements très faibles jusqu'à 800 °C, température à laquelle une expansion apparaît et se développe jusqu'à 1 000 °C. L'expansion initiale en volume de 3 % est l'équivalent de ce que nous avons interprété comme la relaxation, dans le graphite, des contraintes d'agglomération entre 20 et 500 °C. Nous évaluons le gonflement volumétrique, correspondant à l'expansion résiduelle $a\,a_1$ (fig. 15), à 2,2 %;

— les changements faibles jusqu'à 800 °C, correspondent au retrait (stade isotrope de la réaction), que nous observons entre 500 et 710 °C, intervalle dans lequel se superposent, en se compensant, l'expansion thermique du mélange et la densification liée à la réaction;

— l'expansion entre 800 et 1 000 °C correspond à l'anisotropie que nous avons mise en évidence entre 710 et 950 °C. Nous pensons donc que l'étude de ces auteurs ne porte que sur la dimension // à la compression qui subit effectivement une expansion.

Dans cette hypothèse, l'augmentation de volume citée (20 %) semble avoir été calculée comme 3 fois l'expansion résiduelle relative de la dimension // en fin de cycle thermique et ne tient pas compte de l'anisotropie, ce qui expliquerait le désaccord avec nos valeurs.

D'autre part, les mêmes auteurs (16), en tenant compte d'essais d'A.T.D., situent à 800 °C la température du démarrage de la réaction. Nous pensons, au contraire, que la réaction commence à plus basse température comme l'indiquent nos analyses chimiques et la dilatométrie. Nous discuterons plus à fond ce dernier point à propos de nos essais d'A.T.D. (p. 42).

R. Pascard (53) a montré que la réaction de formation des carbures de plutonium, $Pu\,C_{1-x}$ $(0{,}11 < x < 0{,}15)$ et $Pu_2\,C_3$, au sein du mélange de poudres plutonium-graphite préalablement filé, est également accompagné d'un gonflement alors que, d'après la masse volumique des carbures, on devrait théoriquement observer un retrait. Cet auteur, en se référant à des travaux cités plus haut (16,18) présente le fait comme général lorsqu'on ménage la réaction d'un métal et du carbone, à l'état solide, dans un mélange aggloméré des poudres. Rappelons que nos observations sur le mélange uranium-carbone amorphe restreignent la généralité de cette remarque puisque nous mettons en évidence, pendant la réaction, une diminution du volume de l'aggloméré de 28 %.

III. — ÉTUDE DES COURBES DILATOMÉTRIQUES DÉRIVÉES INFLUENCE DE LA VITESSE DE CHAUFFAGE

1. Construction des courbes dilatométriques dérivées.

a) **Principe.**

Les enregistrements dilatométriques que nous obtenons représentent l'accroissement de longueur de l'éprouvette en fonction de l'accroissement de longueur du pyros, avec des échelles dépendant des coefficients d'amplification de la tête dilatométrique. Or, la dilatation du pyros n'est pas une fonction linéaire, mais approximativement parabolique, de la température. La pente, mesurée, de la tangente en un point de cet enregistrement ne représente donc pas exactement le coefficient vrai de dilatation de l'éprouvette.

Si nous désignons par α_e, α_p et α_s les coefficients vrais de dilatation de l'éprouvette, du pyros et de la silice, et par α'_e et α'_p les coefficients apparents de dilatation de l'éprouvette et du pyros par rapport à leur support de silice, à la température θ, on a :

$$\alpha'_e = \alpha_e - \alpha_s$$
$$\alpha'_p = \alpha_p - \alpha_s$$

En dilatométrie absolue, on a :

$$\alpha'_e = \frac{L_p}{L_e}\,\frac{K_x}{K_y}\,\frac{dy}{dx}\,\alpha'_p$$

avec :

L_e, L_p : longueurs à 0 °C de l'éprouvette et du pyros;

K_x, K_y : coefficients d'amplification de la tête dilatométrique selon l'axe x des températures (pyros) et l'axe y des dilatations (éprouvette) ;
dy/dx : pente de la tangente en un point de l'enregistrement dilatométrique, pour la température θ.

Nous avons calculé, d'après le tableau d'étalonnage fourni par le constructeur, la loi de variation de α'_p, coefficient apparent du pyros :

$$\alpha'_p = 11{,}97 . 10^{-6} (1 + 0{,}80 . 10^{-3} . \theta)$$

La mesure de la pente dy/dx sur l'enregistrement permet donc de calculer le coefficient vrai de dilatation de l'éprouvette α_e par la relation :

$$\alpha'_e = \alpha_r - \alpha_s = A (1 + 0{,}80 . 10^{-3} . \theta) \frac{dy}{dx}$$

où :

$$A = Cte = 11{,}97 . 10^{-6} . \frac{L_p}{L_r} \frac{K_x}{K_y}$$

Le coefficient de dilatation α_s de la silice est constant et faible :

$$\alpha_s = 0{,}54 . 10^{-6}/°C$$

Nous n'étudierons donc que les variations de α'_e.
L'existence du coefficient de proportionnalité :

$$A (1 + 0{,}80 . 10^{-3} . \theta)$$

fonction de la température, complique beaucoup le tracé de α'_e en fonction de θ, d'autant plus que nous voulons interpréter de faibles irrégularités de dilatation (de l'ordre de quelques $1/10^e$ de mm sur l'original) par des mesures en des points très rapprochés.

Nous nous sommes contenté de construire les variations de dy/dx en fonction de θ, que nous désignons par courbes dilatométriques dérivées, en mesurant point par point, avec le maximum de précision, la pente dy/dx sur l'enregistrement.

Nous faisons donc abstraction du coefficient $(1 + 0{,}80 . 10^{-3} . \theta)$ qui varie néanmoins de façon importante : de 1 à 1,80 entre 0 et 1 000 °C. Nous avons vérifié que cela ne change en rien les résultats que nous avons pu obtenir. En effet, cette approximation est sans influence notable sur :

— la température du maximum de la courbe dilatométrique dérivée (influence < 5 °C) ;
— la température où apparaît l'anisotropie dans le cas du mélange uranium-graphite ;
— l'interprétation qualitative : détermination des différents stades de la réaction.

b) **Construction.**

Nous mesurons l'angle de la tangente à la courbe avec un des axes de coordonnées, à l'aide :

— d'un dérivimètre lorsque la courbe présente de larges rayons de courbure. La précision est de l'ordre de 0,2 degré ;
— d'un rapporteur lorsque la courbe présente des rayons de courbure faibles ou des irrégularités. Nous atteignons aisément une précision de 0,5 degré.

La dérivée est portée sur un graphique en fonction d'une échelle linéaire de température (fig. 19) ou de l'échelle de température du pyros (fig. 11, 13 et 18) afin de comparer à l'enregistrement dilatométrique original. L'utilisation de l'une ou l'autre échelle ne change pas non plus les trois conclusions citées ci-dessus.

2. Courbes dilatométriques dérivées obtenues avec le mélange uranium-graphite.

Nous avons superposé, dans la figure 18, les courbes dilatométriques dérivées relatives aux dimensions $\perp$ et $//$ de deux agglomérés du mélange uranium-graphite, chauffés à la vitesse de 100 °C/h.

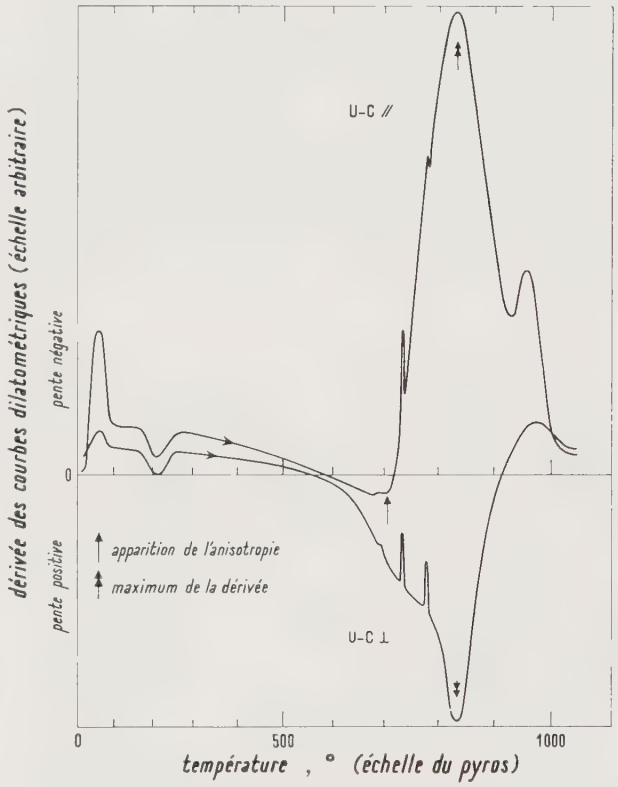


Fig. 18. — *Courbes dilatométriques dérivées obtenues avec les dimensions $\perp$ et $//$ d'un barreau aggloméré d'uranium-graphite.*

Notons au préalable que la température de 710 °C, pour laquelle apparaît l'anisotropie dilatométrique, sépare nettement le graphique en deux parties :

— comportement semblable des dimensions $\perp$ et $//$ au-dessous de 710 °C : stade isotrope de la réaction ;
— dérivées de signes contraires au-dessus : stade anisotrope.

Les autres intervalles de température, définis lors de l'étude des courbes dilatométriques elles-mêmes (p. 22), se retrouvent ici :

— intervalle 20-100 °C : les bosses sont dues au déséquilibre thermique entre éprouvette et pyros déjà si-

gnalé à propos de l'uranium (p. 20), et du graphite (p. 22). Nous l'avons vérifié par la dilatométrie-A.T.D.

— intervalle 170-250 °C : les deux dépressions correspondent à la décomposition de l'impureté UH_3 contenue dans l'uranium (p. 18).

— intervalles 250-500 °C et 500-710 °C : le comportement dilatométrique semblable des dimensions $\perp$ et // correspond au fait que les dérivées ont le même signe : positives pour $\theta < 560$ °C, négatives pour $\theta > 560$ °C.

La continuité des courbes ne permet pas de distinguer la limite de 500 °C que nous avons mise en évidence par comparaison avec le graphite (p. 23) : le relâchement des contraintes induites dans le graphite (250-500 °C) et la densification liée au début de la réaction (500-710 °C) correspondent tous deux à une décroissance régulière des dérivées.

— intervalle 710-950 °C : l'avancement important de la réaction dans cet intervalle entraîne des modifications rapides des dimensions correspondant aux valeurs élevées atteintes par les dérivées. La disposition symétrique des deux bosses par rapport à l'axe des températures illustre bien la forte anisotropie dilatométrique. Nous constatons également la coïncidence entre les températures des maximums des vitesses de retrait de la dimension $\perp$ et d'expansion de la dimension // (830 °C). Cette valeur est en bon accord avec la température du maximum de la vitesse de réaction (850 °C), déterminé par analyse chimique (fig. 7) et celle du maximum (830 °C) observé en A.T.D. (fig. 20). La température d'anisotropie peut être aisément déterminée comme le point où la dérivée // cesse de décroître. Notons que ce point ne correspond pas à une singularité sur la courbe dérivée $\perp$.

— intervalle 950-1 050 °C : les dérivées $\perp$ et // sont positives : faible expansion isotrope.

La comparaison des dilatométries dérivées relatives au mélange uranium-graphite (fig. 18) et à l'uranium pur (fig. 11) confirme la conclusion déjà formulée (p. 23) à savoir le non-frittage de l'uranium pendant le traitement thermique appliqué au mélange. En effet :

— au-dessous de 710 °C les dérivées décroissent régulièrement pour U-C tandis qu'elles décroissent très peu jusqu'à 780 °C pour l'uranium;

— la température de 780 °C ne constitue pas une discontinuité pour les courbes dérivées relatives à U-C : le fait apparaît bien pour U-C $\perp$ dont la forme est régulière au voisinage de cette température.

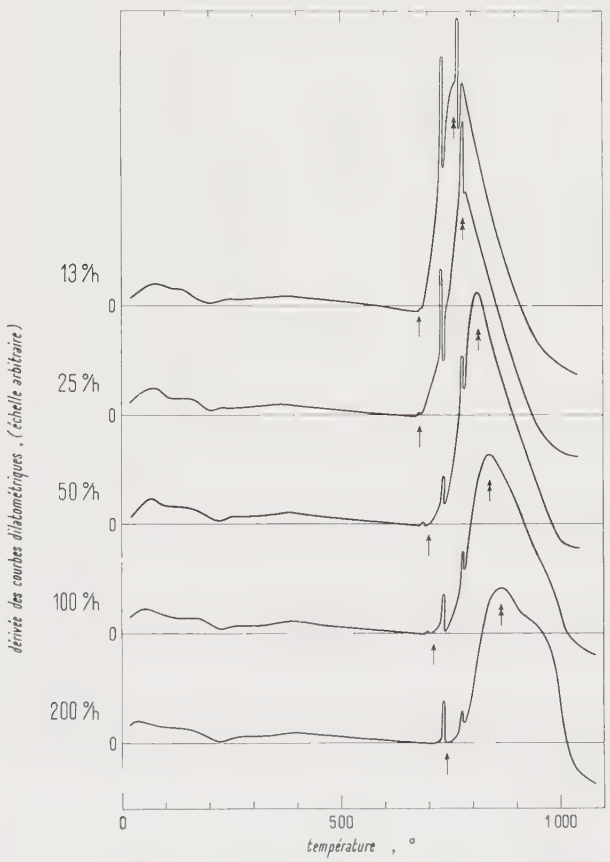


Fig. 19. — *Courbes dilatométriques dérivées obtenues sur la dimension // d'agglomérés d'uranium-graphite à diverses vitesses de chauffage.*

3. **Transformations allotropiques de l'uranium.**

Les transformations allotropiques $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$ de l'uranium, pendant le chauffage (100 °C/h), provoquent des accroissements isothermes du volume spécifique du métal massif à 674 et 779 °C (54). Les expansions linéaires correspondantes, qui atteignent théoriquement 2,4 et 3,6 ‰ (46), doivent être aisément mises en évidence par dilatométrie.

Comme nous l'avons déjà souligné dans l'étude des agglomérés de l'uranium pur (p. 20), les transformations allotropiques de l'uranium contenu dans le mélange uranium-graphite, ne correspondent pas à des paliers francs sur les courbes dilatométriques. Celles-ci ne mettent en évidence que des irrégularités de faible amplitude (de l'ordre de 10^{-4} en valeur relative) aux températures de 695, 730 et 775 °C. Pratiquement indiscernables sur la figure 14 donnant les enregistrements dans leur ensemble, les irrégularités apparaissent mieux sur les agrandissements photographiques partiels des enregistrements (fig. 33, courbes 2 et 3). De plus, le tracé des courbes dilatométriques dérivées, réalisé avec le maximum de précision (fig. 18), met en évidence sans ambiguïté, sous la forme de pics positifs, les irrégularités dilatométriques observées aux températures ci-dessus.

Comme pour l'uranium pur, les amplitudes et les températures ne correspondent pas à celles observées dans le métal massif. Le caractère systématique de ces irrégularités et des pics correspondants constituent une raison importante pour laquelle nous avons utilisé l'A.T.D. (troisième partie). Cette méthode nous a permis d'identifier les pics observés à 695 et 775 °C avec les transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$ de l'uranium (p.48) et de montrer que le pic observé à 730 °C correspond à un phénomène se développant dans l'uranium.

Nous n'avons pas étudié systématiquement le fait que

les amplitudes dilatométriques correspondant aux transformations allotropiques soient anormalement faibles, mais nous avons remarqué les points suivants :

— les amplitudes des irrégularités augmentent dans le cas d'un aggloméré du mélange ayant partiellement réagi (fig. 33, courbes 4 et 5) ;

— en accord avec l'étude faite indépendamment de nous par B. Pinteau et G. Cizeron (49), nous avons observé des paliers d'amplitudes plus importantes pour les agglomérés d'uranium pur ayant subi un frittage (fig. 11, au refroidissement), mais inférieures aux valeurs théoriques.

Nous pensons, comme ces auteurs, que la présence de la porosité explique le fait que les variations relatives des dimensions d'un aggloméré, sous l'effet d'une transformation (allotropique par exemple) soient plus faibles que les variations relatives des dimensions des particules le constituant (billes d'uranium par exemple), celles-ci étant relativement libres de se déformer « dans les pores ». Nous pensons, en outre, qu'un autre facteur intervient : la consolidation de l'aggloméré au premier stade du frittage (dans le cas de l'aggloméré d'uranium pur) ou de la réaction (dans le cas de l'aggloméré du mélange). En effet, lorsque nous soumettons un aggloméré du mélange (masse volumique théorique 13,73 g/cm^3) à un cycle thermique dont la température maximale est supérieure à 850 °C, le monocarbure d'uranium UC, de masse volumique théorique voisine (13,6 g/cm^3), se forme en quantité importante. Nous observons simultanément :

— une expansion du volume (courbe D, fig. 14) entraînant un accroissement de la porosité initiale;

— une consolidation de l'aggloméré que nous estimons lorsque nous fractionnons l'éprouvette par rupture : initialement aussi friable qu'un aggloméré de graphite elle acquiert vers 800 °C au premier chauffage une cohésion notable.

Malgré l'accroissement de la porosité et la disparition progressive de l'uranium libre au profit de la réaction, les amplitudes dilatométriques correspondant aux transformations de l'uranium apparaissent au moins aussi nettement (fig. 33 *, courbes 4 et 5).

La consolidation de l'aggloméré lui permet donc de mieux « suivre » les déformations de ses constituants.

En conclusion de ce paragraphe il apparaît difficile, dans l'étude dilatométrique d'un aggloméré contenant plusieurs phases, de relier quantitativement les variations relatives de volume de l'éprouvette, aux variations relatives de volume des particules de chacune des phases sous l'action d'une de leurs transformations. Par exemple, il nous paraît difficile d'estimer le volume d'une des phases d'après l'amplitude des anomalies dilatométriques dues aux transformations allotropiques comme cela a été proposé pour le plutonium libre contenu dans un mélange de poudres plutonium-graphite filé à chaud (53). Nous considérons que la contribution, à la dilatation de l'aggloméré, des dilatations des particules constitutives n'est pas directement fonction de la proportion en volume de chaque phase, mais dépend d'une façon plus complexe de la porosité et de la consolidation de l'aggloméré.

4. Influence de la vitesse de chauffage.

L'étude dilatométrique du mélange uranium-graphite, à la vitesse de chauffage de 100 °C/h, a montré l'existence de deux stades dans la réaction :

— à basse température, de 500 à 710 °C environ : stade isotrope;

— à plus haute température, de 710 à 950 °C environ : stade anisotrope.

Nous pouvions penser que les deux stades correspondaient à deux mécanismes différents, prépondérants dans leurs domaines de températures propres indiqués ci-dessus. Nous avons fait varier la vitesse de chauffage de 13 à 200 °C/h afin de voir si les vitesses lentes, qui augmentent le temps de séjour dans l'intervalle 500-710 °C, favorisent le premier stade (isotrope) au détriment du second (anisotrope).

Dans ce but nous avons étudié par la dilatométrie, à des vitesses de chauffage échelonnées (13, 25, 50, 100 et 200 °C/h), la dimension // des agglomérés pour laquelle le passage du premier stade au second se traduit par un changement de sens des variations de longueur (fig. 14, courbe B).

a) Comparaison des courbes dilatométriques absolues.

Nous constatons, en fait, que les enregistrements présentent tous le même aspect déjà représenté à la figure 14 (courbe B), quelle que soit la vitesse de chauffage :

— le retrait (premier stade) n'est pas favorisé par les vitesses faibles et garde sensiblement la même valeur d'une courbe à l'autre soit 0,5 % environ entre 500 et 700 °C correspondant à la densification de 1,5 % indiquée plus haut (p. 25) ;

— les intervalles de température correspondant aux deux stades sont peu affectés et la température où apparaît l'anisotropie varie peu autour de 700 °C.

b) Comparaison des courbes dilatométriques dérivées.

Nous avons construit les courbes dérivées relatives aux mêmes essais dilatométriques (dimension //, vitesses de chauffage 13, 25, 50, 100 et 200 °C/h) selon le procédé indiqué plus haut (p. 26). L'ensemble des courbes (fig. 19) fait apparaître beaucoup plus nettement que les dilatométries elles-mêmes l'influence de la vitesse de chauffage.

Les cinq courbes de la figure 19 présentent sensiblement le même aspect, déjà décrit à la figure 18 (courbe U-C //) et l'interprétation, en fonction de la température, des différents segments sera la même que celle indiquée à ce propos (p. 27). En particulier nous observons les deux stades de la réaction quelle que soit la vitesse considérée :

— à basse température (de 450 à 700 °C environ) : décroissance régulière de la pente dilatométrique (stade isotrope) ;

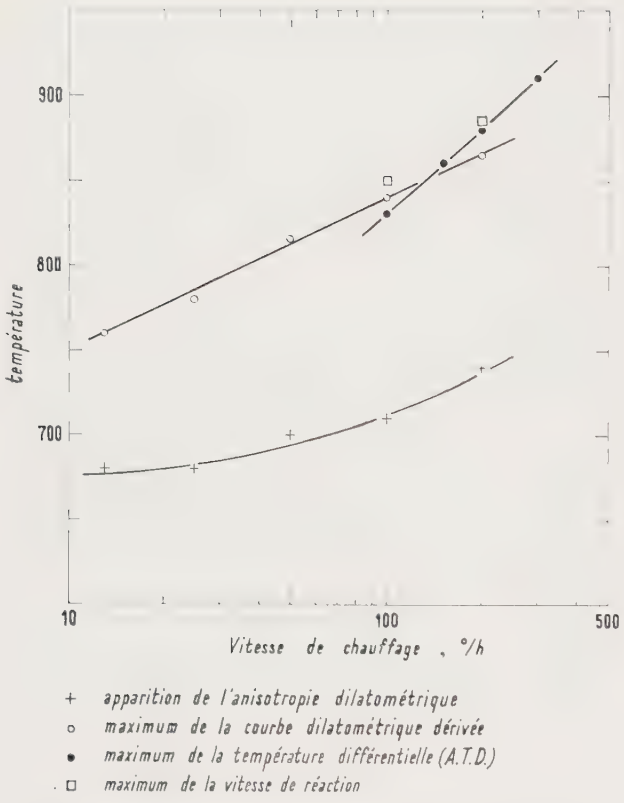


Fig. 20. — *Influence de la vitesse de chauffage sur la température des points singuliers observés en dilatométrie et en A.T.D.*

— à haute température (de 700 à 950 °C environ), les variations rapides et fortement anisotropes des dimensions correspondant à l'avancement rapide de la réaction;

— ces deux stades étant séparés par la température d'anisotropie (repérée par une flèche simple), déterminée comme indiquée page 28.

Ainsi, il apparaît nettement que les deux stades de la réaction existent avec la même importance relative, quelle que soit la vitesse de chauffage. Ces derniers essais ne justifient pas l'hypothèse formulée selon laquelle deux mécanismes, appartenant en propre aux intervalles de température trouvés, contrôleraient les stades isotrope et anisotrope de la réaction. En effet, un temps de séjour plus long à basse température, pendant un chauffage très lent, ne favorise pas le premier mécanisme qui ne semble donc pas pouvoir exister indépendamment du second. Les essais isothermes, décrits dans le chapitre suivant, permettent de préciser ce point.

Remarquons qu'un chauffage lent, en ne favorisant pas le retrait, ne permet pas d'améliorer la masse volumique du monocarbure obtenu à la fin du cycle thermique.

c) **Influence de la vitesse de chauffage.**

Malgré l'aspect semblable des courbes de la figure 19 l'accroissement de la vitesse de chauffage entraîne un décalage régulier vers les hautes températures. Délimitons l'importance de cet effet sur la position des points singuliers et la forme des courbes :

— température d'anisotropie : elle reste voisine de 700 °C mais croît nettement avec la vitesse comme le montrent le tableau VI et la figure 20. Bien que toujours observée au-dessus de la température de la première irrégularité dilatométrique, l'apparition de l'anisotropie n'est pas une conséquence du changement de structure cristalline de l'uranium : en effet, la température d'anisotropie évolue indépendamment entre la première et la troisième irrégularité que nous identifierons, par l'A.T.D., avec les transformations allotropiques $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$ de l'uranium.

La juxtaposition des enregistrements dilatométriques partiels autour de 700 °C (fig. 21), obtenus sur la dimension // d'agglomérés uranium-graphite, confirme bien l'influence de la vitesse de chauffage sur la température où apparaît l'anisotropie (flèche simple).

— deuxième stade de la réaction (anisotropie) : c'est dans l'intervalle 700-1 000 °C environ que l'influence de la vitesse de chauffage est la plus marquée. Lorsque cette dernière augmente, la bosse représentant l'anisotropie (fig. 19) subit un décalage vers les hautes températures et s'étale dans un intervalle de température croissant. En outre sa hauteur décroît. La température du maximum de la dérivée (repérée par une flèche double) croît : ses variations sont consignées au tableau VI et représentées figure 20 dans lesquels nous avons également porté les températures des maximums observés en A.T.D. et des maximums de la vitesse de réaction déterminés par l'analyse chimique (fig. 7). Nous constatons l'accord satisfaisant entre ces températures, montrant que les vites-

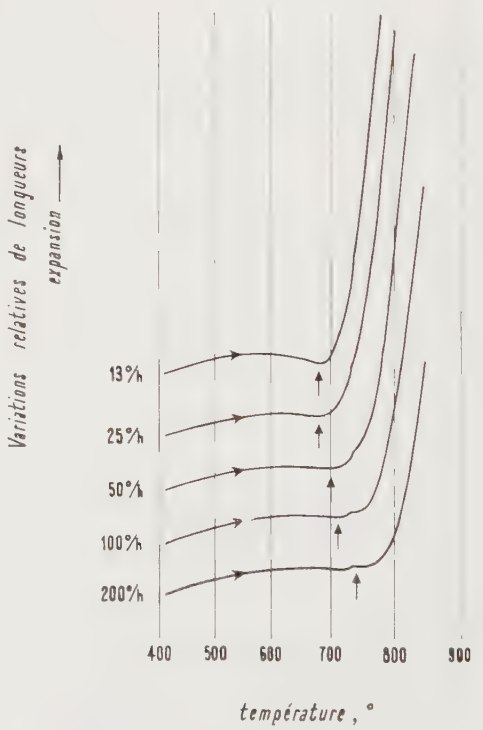


Fig. 21. — *Dilatométries partielles d'agglomérés d'uranium-graphite, parallèlement à la compression, à diverses vitesses de chauffage.*

ses maximales de retrait de la dimension ⊥ et d'expansion de la dimension // correspondent bien au maximum de la vitesse de réaction. D'une manière différente, le décalage vers les hautes températures apparaît nettement si on considère les positions des seconde et troisième irrégularités dilatométriques (à 730 et 775 °C) par rapport à la bosse : elles encadrent le maximum pour 13 °C/h et précèdent la bosse pour 200 °C/h. De même, l'étalement est clairement mis en évidence par l'accroissement de l'écart entre les températures d'anisotropie et du maximum de la dérivée (fig. 20) lorsque la vitesse de chauffage augmente.

5. Influence du changement de structure cristalline de l'uranium sur le déroulement de la réaction.

L'étude dilatométrique des agglomérés du mélange uranium-graphite, à diverses vitesses de chauffage, montre que le déroulement de la réaction n'est pratiquement pas influencé par les changements de structure cristalline de l'uranium représentés par la première et la troisième irrégularités dilatométriques. En effet :

— l'apparition de l'anisotropie, comme nous venons de le signaler (p. 30) n'est pas la conséquence du changement de structure représenté par la première irrégularité, puisque la température d'anisotropie varie indépendamment de cette irrégularité en fonction de la vitesse de chauffage (fig. 19) ;

— de même les positions relatives de la troisième irrégularité dilatométrique (à 775 °C) et de la bosse représentant le stade anisotrope de la réaction (de 700 à 1 000 °C environ) varient régulièrement en fonction de la vitesse de chauffage (fig. 19) ;

— sur les dilatométries dérivées, les arcs de courbe situés de part et d'autre de chaque pic se raccordent régulièrement sans changement notable de pente.

Le fait que les changements de structure de l'uranium n'influent pas sur le déroulement de la réaction, apparaît plus nettement encore dans le cas du mélange uranium-carbone amorphe : la courbe dilatométrique D (fig. 14) montre que le retrait varie d'une façon parfaitement régulière.

IV. — ÉTUDE DILATOMÉTRIQUE ISOTHERME DE LA RÉACTION

L'étude dilatométrique des mélanges uranium-graphite agglomérés, au cours de chauffages à des vitesses s'échelonnant entre 13 et 200 °C/h, montre que la réaction se déroule selon les deux stades précédemment décrits, observés dans des intervalles de température peu influencés par la vitesse de chauffage.

Le but de notre étude isotherme (79) consiste à montrer si chacun de ces stades, supposé contrôlé par un mécanisme de la réaction, peut être observé seul et dans un intervalle de température autre que celui délimité précédemment.

1. Particularités expérimentales.

Les variations de dimension accompagnant la réaction étant très importantes, nous avons utilisé les têtes dilatométriques absolues ou différentielles à faible coefficient d'amplification (75 et 150) de préférence à la tête « isotherme » dont le coefficient (1250) est beaucoup trop élevé. Nous n'enregistrons que le seul déplacement relatif à l'échantillon en immobilisant le poussoir « température ».

Le début de l'expérience consiste à placer rapidement le four du dilatomètre, préalablement porté à la température prévue de l'essai, sur l'échantillon dans le but de réduire au minimum le temps nécessaire à sa mise en température.

Pendant ce temps où les conditions ne sont pas isothermes, nous notons point par point la température de l'éprouvette et les déplacements du spot lumineux, qui évoluent très rapidement. Ainsi nous pouvons déterminer l'instant où l'échantillon atteint la température maximale

TABLEAU VI. — *Influence de la vitesse de chauffage sur les températures* (en °C) *des points singuliers observés, pendant la réaction, par la dilatométrie, l'A.T.D. et l'analyse chimique*

Vitesse de chauffage (°C/h)	Dilatométrie		A.T.D.	Analyse chimique
	Apparition de l'anisotropie	Maximum de la dérivée	Maximum de $\Delta\theta$	Maximum de la vitesse de réaction
13	680	760	—	—
25	680	780	—	—
50	700	815	—	—
100	710	840	830	850
150	—	—	860	—
200	740	865	880	885
300	—	—	910	—

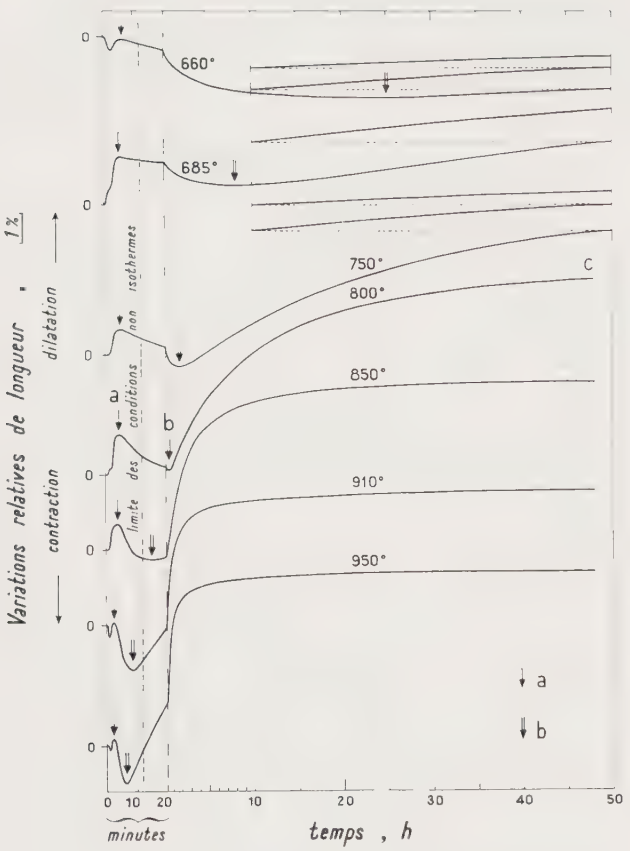


Fig. 22. — *Variations isothermes de la dimension // des agglomérés d'uranium-graphite. (Echelle de temps × 100 entre 0 et 20 mn.)*

à 2 % près par défaut, soit 12 mn environ après l'introduction du four quelle que soit la température de l'essai. Nous considérerons que cet instant marque le début des conditions isothermes (fig. 22).

Un chronocontact électrique permet d'augmenter l'intensité du spot lumineux toutes les 30 mn afin de graduer la courbe expérimentale en fonction du temps.

Nous avons enregistré, à des températures s'échelonnant entre 550 et 970 °C, les variations isothermes des dimensions parallèles d'une part et des dimensions perpendiculaires d'autre part des agglomérés du mélange uranium-graphite.

2. Etude qualitative des enregistrements isothermes.

a) Etude de la dimension //.

Examinons d'abord les variations de la dimension // pour laquelle la dilatométrie a montré un changement de sens du phénomène.

Sur la figure 22 sont rassemblés les enregistrements isothermes relatifs à la dimension // d'agglomérés d'uranium-graphite. L'origine du temps est l'instant où le four est placé autour de l'échantillon. Afin de représenter correctement les variations rapides observées au début de l'essai, l'échelle du temps est multipliée par 10 entre 0 et 20 mn. Nous avons également représenté l'instant approximatif où les conditions isothermes sont atteintes (12 minutes) comme nous le définissons ci-dessus.

α) Le résultat essentiel est que nous observons systématiquement sur chaque enregistrement une expansion (arcs *bc*) de l'ordre de 6,4 % précédée d'une contraction de l'ordre de 1,2 %. L'expansion apparaît dans des conditions isothermes pour les températures comprises entre 660 et 850 °C (fig. 22). Par continuité, le début des arcs *bc*, pour les températures 910 et 950 °C, correspond au même phénomène (expansion) bien qu'apparaissant dans des conditions non isothermes. La contraction, d'autre part, a lieu en majeure partie dans les conditions isothermes pour les essais à 660, 685 et 750 °C. Par continuité, les arcs *ab* sur les autres enregistrements correspondent au même phénomène (contraction) bien qu'observés partiellement (800 et 850 °C) ou en totalité (910 et 950 °C) dans des conditions non isothermes.

β) Les arcs *Oa*, de forme complexe, représentent la mise en température rapide de l'échantillon et la décomposition de l'impureté hydrure.

b) Comparaison des dimensions ⊥ et //.

Des expériences analogues montrent, qu'à toute température la dimension ⊥ subit une contraction monotone.

Donc, dans les intervalles de temps relatifs aux arcs *ab* (fig. 22) l'aggloméré subit un retrait isotrope que nous identifions avec le stade isotrope de la réaction, mis en évidence au cours des cycles thermiques. Ce stade est suivi *dans l'échelle du temps* (arcs *bc*) par une variation anisotrope des dimensions, que nous identifions, de la même façon, avec le stade anisotrope de la réaction.

Ainsi isotropie et anisotropie ne semblent pas appartenir en propre aux intervalles de température précédemment déterminés (500-710 °C et 710-950 °C) (p. 24) puisque nous les observons en dilatométrie isotherme hors de ces intervalles. Par exemple, l'anisotropie apparaît au cours des essais à 660 et 685 °C (fig. 22). Le stade isotrope apparaît donc dans tous les cas (dilatométrie isotherme ou pendant un chauffage à vitesse constante) comme une étape préalable nécessaire avant le développement du stade anisotrope, suggérant que le passage de l'un à l'autre est uniquement lié au degré d'avancement de la réaction, indépendamment du programme de température suivi.

c) Influence de la température.

Le resserrement des courbes (fig. 22) vers l'origine des temps lorsque croît la température d'essai montre bien que la vitesse des phénomènes croît avec cette dernière. La rapide diminution (tabl. VII) de la durée du stade isotrope (arcs *ab*) le confirme.

L'étude quantitative ci-dessous permet de décrire avec plus de précision l'influence de la température.

TABLEAU VII. — *Durée du stade isotrope (retrait) de la réaction à diverses températures de traitement isotherme*

TEMPÉRATURE (°C)	DURÉE DU RETRAIT ISOTROPE
660	24 h
685	8 h 15 mn
750	1 h 45 mn
800	28 mn 30 s
850	11 mn 30 s
910	6 mn 20 s
950	4 mn 20 s

3. Etude quantitative : analyse mathématique des courbes expérimentales.

a) Généralités.

Nous avons cherché, pour chaque stade de la réaction :

α) à représenter les variations relatives x observées des dimensions $\perp$ et $//$, en fonction du temps, par une seule loi simple $x = f(t)$ ayant la même forme quelle que soit la température d'essai ;

β) à mettre en évidence des constantes ou des coefficients, entrant dans cette relation, qui soient uniquement fonction de la température.

D'une manière générale, l'analyse des variations isothermes d'un phénomène soulève une difficulté lorsque celui-ci peut commencer à une température plus basse que la température d'essai : l'éprouvette n'atteignant pas instantanément cette température, le phénomène apparaît avant que les conditions isothermes ne soient établies. Il n'est alors pas possible de définir, sur la courbe expérimentale, le point où $x = 0$ et $t = 0$ à la fois, qui serait l'origine des axes de coordonnées nécessaires à l'analyse mathématique. Plusieurs auteurs (55) (56) (57) tiennent compte de cette difficulté. D'une manière analogue nous utilisons une méthode qui rend possible l'analyse de la courbe en prenant pour origine des axes (x, t) un point quelconque de cette courbe. Ainsi on peut établir son équation même si l'instant réel $t = 0$ (début du phénomène) n'existe pas.

b) Etablissement des lois de retrait et d'expansion.

Nous avons d'abord considéré les variations de la dimension $//$ (fig. 22) pour laquelle les courbes relatives aux stades isotrope et anisotrope suggèrent respectivement la parabole et l'hyperbole.

En considérant également la dimension $\perp$, nous avons pu identifier le retrait des trois dimensions pendant le stade isotrope, à des arcs de parabole décrits par la même équation :

$$t = \alpha x + \beta x^2 \qquad (1)$$

De même, nous avons pu identifier le retrait de la dimension $\perp$ et l'expansion de la dimension $//$ pendant le stade anisotrope, à des arcs d'hyperbole, décrits par une seule équation :

$$x = \frac{t}{\gamma + \delta t} \qquad (2)$$

Les équations (1) et (2) s'écrivent encore :

$$\frac{t}{x} = \alpha + \beta x \qquad (1')$$

ou :

$$\frac{dt}{dx} = \alpha + 2\beta x \qquad (1'')$$

et :

$$\frac{t}{x} = \gamma + \delta . t \qquad (2')$$

L'identification se fait point par point en mesurant, sur les courbes expérimentales, les coordonnées (x, t) des points et en vérifiant que le rapport t/x varie linéairement en fonction de x dans le cas des paraboles et en fonction de t dans le cas des hyperboles. La mesure directe de dt/dx, faite comme il a été dit (p. 27) permet de vérifier avec précision la loi parabolique au voisinage de l'origine.

La pente et l'ordonnée à l'origine des droites ainsi obtenues donne immédiatement les valeurs de α, β, γ et δ pour chaque température.

REMARQUES :

α) Les lois (1) et (2) ayant été vérifiées, elles conservent la même forme mathématique après une translation des axes (x, t) amenant l'origine en un point arbitrairement choisi sur la courbe. Il suffit que la loi essayée soit valable en ce point. Eventuellement, quelques tâtonnements conduisent rapidement au choix correct si on prend soin d'éviter l'intervalle de temps des conditions non isothermes et l'arc de raccordement entre les deux stades (au voisinage des points b de la figure 22) ;

β) Par contre, les valeurs de α, γ et δ dépendent du choix de l'origine des axes (x, t) ;

γ) La précision des enregistrements photographiques de la dilatation est telle que la mesure des coordonnées des points à l'aide d'un coordinatographe se justifie. La précision de ces mesures atteint facilement 0,05 mm.

c) Influence de la température.

Les valeurs de α, γ et δ dépendant de la position de l'origine des axes (x, t) choisie, il n'est pas possible, afin de décrire l'influence de la température, de comparer directement les valeurs obtenues pour deux essais à des températures différentes.

On constate facilement, par un calcul élémentaire, que les constantes $1/\beta$ et δ^2/γ, ou leurs fonctions, sont indé-

pendantes de la position de l'origine prise sur les courbes. On a en effet :

$$\frac{1}{\beta} = 2p$$

où p est le paramètre de la parabole, et :

$$\frac{\delta^2}{\gamma} = \frac{8}{a^2},$$

où a est le demi-axe de l'hyperbole.

Elles caractérisent donc la forme de chacun des arcs de courbe et sont *uniquement fonction de la température*. Nous avons choisi ces constantes pour deux raisons :

— elles sont des fonctions simples de β, γ et δ;

— elles croissent avec la température.

Nous les considérons donc comme les paramètres qui décrivent la famille de paraboles et la famille d'hyperboles observées. La relation est biunivoque entre la valeur de ce paramètre et la courbe correspondante.

Nous constatons empiriquement (fig. 23) que $\log (1/\beta)$ et $\log (\delta^2/\gamma)$ relatifs aux dimensions $\perp$ ou $//$ sont fonction linéaire de $1/T$ (T température absolue de l'essai).

Ce diagramme fournit deux conclusions qualitatives importantes :

α) Le stade isotrope de la réaction, précédemment caractérisé par l'identité du sens des variations des dimensions $\perp$ et $//$, et l'identité de la nature de la loi (parabole), est confirmé par la bonne coïncidence des droites décrivant $(1/\beta)_\perp$ et $(1/\beta)_{//}$.

β) Le stade anisotrope, caractérisé par le sens différent des variations des dimensions $\perp$ et $//$, est bien confirmé par les pentes très différentes (du simple au double) des droites relatives à $(\delta^2/\gamma)_{//}$ et $(\delta^2/\gamma)_\perp$. Soulignons cependant l'identité de la forme de la loi (hyperbole) de variation des deux dimensions.

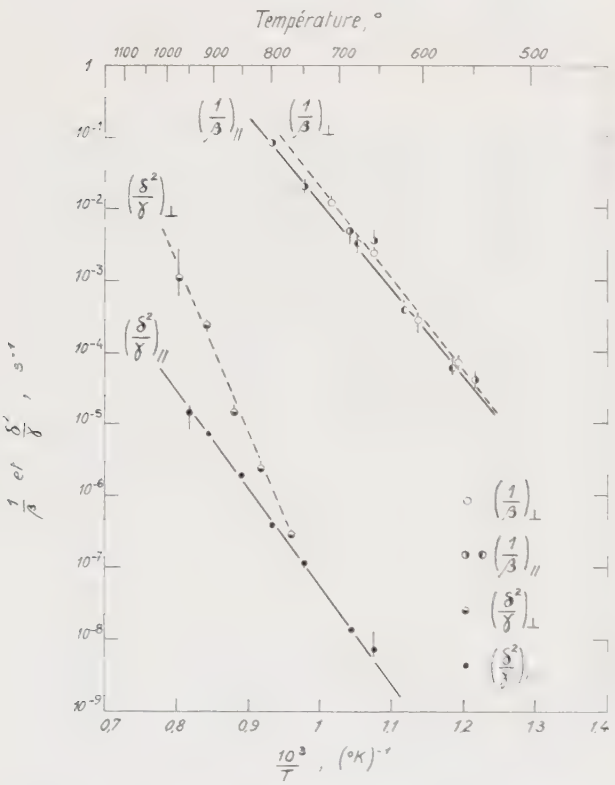


Fig. 23. — *Variations de $1/\beta$ et δ^2/γ avec la température.*

4. Interprétation des résultats.

Les variations de la forme exp (— Cte T) des constantes $1/\beta$ et δ^2/γ (fig. 23) nous ont conduit à essayer de déterminer des énergies d'activation et à comparer les valeurs trouvées aux énergies d'activation propres à des phénomènes élémentaires susceptibles de contrôler l'avancement de la réaction. Un raisonnement déjà exposé par G. Cizeron et P. Lacombe (55) et, sous une autre forme, par Mme Mondange-Dufy (58) permet de prévoir cette relation.

Admettons que les variations de chacune des dimensions, dans chaque stade, soient proportionnelles à l'avancement de la réaction et soient contrôlées par un phénomène particulier. Si τ est le temps nécessaire à l'accomplissement de l'acte élémentaire (par exemple le passage d'un atome de carbone d'une position à une autre dans le réseau du monocarbure, pendant sa diffusion), le retrait ou l'expansion seront fonction de t/τ. Cela signifie que l'éprouvette atteint le même état, quelle que soit la température de l'essai, lorsque le même nombre d'intervalles de temps τ est intervenu. Les relations (1) et (2) deviennent :

$$\frac{t}{\tau} = \alpha' x + \beta' x^2 \qquad (3)$$

$$x = \frac{t/\tau}{\gamma' + \delta' t/\tau} \qquad (4)$$

où α', β', γ' et δ' sont des coefficients indépendants de la température. Or τ est proportionnel à exp (Q RT), où Q est l'énergie d'activation du phénomène responsable. En explicitant τ et en identifiant les équations (1) et (3) puis (2) et (4) nous obtenons les relations cherchées :

$$\frac{1}{\beta} = \left(\frac{1}{\beta}\right)_0 . \exp (— Q\ RT)$$

$$\frac{\delta^2}{\gamma} = \left(\frac{\delta^2}{\gamma}\right)_0 . \exp (— Q\ RT)$$

où $(1/\beta)_0$ et $(\delta^2/\gamma)_0$ sont des coefficients indépendants de la température. L'expérience vérifie ces relations (fig. 23). La pente de chacun des segments de droites ainsi figurés représente l'énergie d'activation Q du phénomène contrôlant l'expansion ou le retrait de la dimension correspondante (tabl. VIII).

Nous constatons les valeurs voisines de $Q_{\beta//}$, $Q_{\beta\perp}$ et $Q_{\alpha//}$, mais la valeur nettement plus élevée de $Q_{\alpha\perp}$.

Dans le paragraphe suivant nous comparerons les

TABLEAU VIII. — *Energies d'activation déduites des cinétiques de retrait ou d'expansion isothermes d'agglomérés U-graphite*

STADE	DIMENSION	ENERGIE D'ACTIVATION (cal/mole)
isotrope (*i*)	// (retrait)	$Q_{i//} = 55\,000 \pm 2\,000$
	⊥ (retrait)	$Q_{i\perp} = 59\,000 \pm 3\,000$
anisotrope (*a*)	// (expansion)	$Q^{a}// = 63\,000 \pm 1\,000$
	⊥ (retrait)	$Q^{a}\perp = 109\,000 \pm 5\,000$

quatre valeurs obtenues aux énergies d'activation de phénomènes probables tels que la diffusion du carbone dans le monocarbure d'uranium formé.

5. Modèle de la microstructure des agglomérés du mélange uranium-graphite.

Nous proposons un modèle de microstructure des agglomérés du mélange uranium-graphite décrivant la répartition et l'orientation cristalline des phases uranium et graphite dans le mélange aggloméré des poudres. Ce modèle permet d'expliquer certains aspects du comportement dilatométrique pendant la réaction et en particulier l'écart entre $Q_{a\perp}$ et $Q_{a//}$.

a) Faits expérimentaux suggérant le modèle.

α) Les particules d'uranium sont dispersées, sans contact entre elles, au sein d'une matrice continue de graphite comme l'a montré, avec sensibilité, l'A.T.D. (p. 50). La micrographie, obtenue sur un aggloméré cru, ou porté à basse température (fig. 5), confirme le fait avec un degré de certitude moindre. Comme nous l'avons souligné (p. 15), les agglomérés du mélange sont extrêmement friables. Le polissage mécanique est difficile et entraîne des arrachements de particules.

β) La radiocristallographie met en évidence une orientation préférentielle marquée de la matrice de graphite (p. 13), provoquées par la compression préalable des poudres : les plans de base (0001) tendent à s'orienter perpendiculairement à la direction de compression.

γ) L'apparition pendant la compression de la poudre d'un effet de paroi, la pression exercée par la poudre contre toutes les parois du moule orientant les plans (0001) du graphite parallèlement à celles-ci.

Dans le modèle micrographique proposé (fig. 24) la matrice de graphite, noyant l'uranium, présente deux dispositions.

— DISPOSITION I : elle comprend les couches de graphite, proches de l'interface U|C, qui entourent chaque particule d'uranium. Dans ces couches, la pression exercée pendant l'agglomération par le graphite sur la surface des particules d'uranium, provoque l'effet de paroi et oriente préférentiellement les plans (0001) parallèlement à cet interface, déterminant une texture à symétrie sphérique.

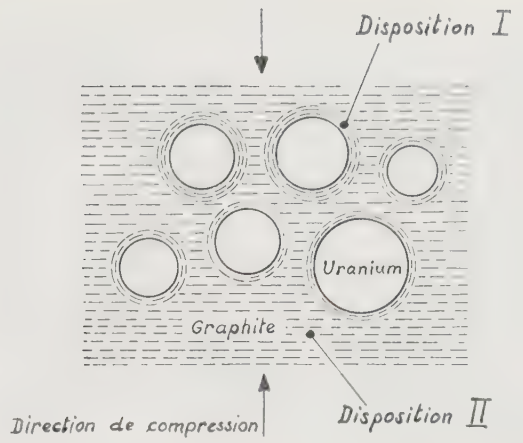


Fig. 24. — *Modèle de la microstructure d'un aggloméré d'uranium-graphite. (Les tirets figurent l'orientation des plans (0001) du graphite.)*

— DISPOSITION II : elle est formée par le reste du graphite, où les plans de base (0001) tendent à s'orienter perpendiculairement à la direction de compression.

b) Existence des deux stades successifs de la réaction : isotrope puis anisotrope.

Nous expliquons le premier stade (isotrope), que l'on observe toujours quel que soit le programme de température suivi (cycle thermique ou traitement isotherme), par la combinaison de l'uranium et du graphite ayant la disposition I. La réaction ayant progressé, ce graphite disparaît. Elle se poursuit au sein de la matrice de graphite présentant la disposition II : le second stade (anisotrope) apparaît alors, vers 700 °C dans le cas d'un cycle thermique (fig. 20) et au bout d'un temps diminuant rapidement avec la température dans le cas des essais isothermes (fig. 22 et tabl. VII).

c) Mécanismes contrôlant le déroulement de la réaction.

Selon un schéma général des réactions d'addition à l'état solide (59) telles que :

$$U_{solide} + C_{solide} \rightarrow UC_{solide}$$

la cinétique est contrôlée par la diffusion des corps réagissants au travers de la couche de produit de la réaction (UC) s'interposant nécessairement entre l'uranium et le graphite. On distingue nettement, sur la micrographie d'un aggloméré partiellement combiné (fig. 25), les particules d'uranium isolées et totalement entourées par le produit UC.

L'extrapolation à l'intervalle 700-1 000 °C, des mesu-

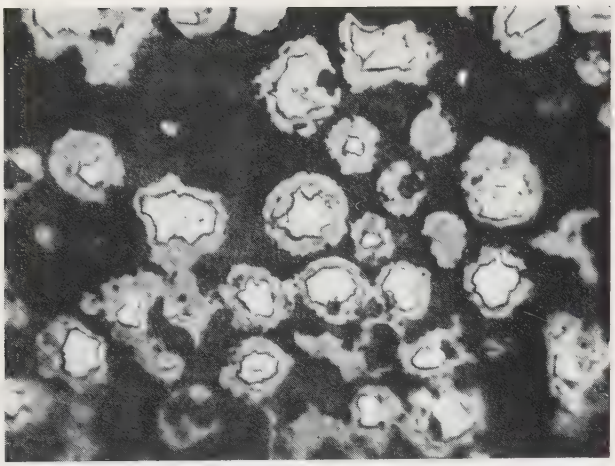


Fig. 25. — *Aggloméré d'uranium-graphite partiellement combiné (porté jusqu'à 905° à 100°/h). Particules d'uranium (blanc) enveloppées par le produit UC.* × 1 900 *(réduit de 3/11 à la reproduction).*

res récentes des coefficients de diffusion de l'uranium et du carbone dans UC (60) montre que :

$$D_u = 10^{-4}\, D_c$$

Les mêmes auteurs indiquent que les énergies d'activation correspondantes sont peu différentes :

$$Q_u = 64\,000 \pm 20\,000 \text{ cal/mole}$$
$$Q_c = 50\,000 \pm 20\,000 \text{ cal/mole}$$

Les valeurs voisines de $Q_{i//}$, $Q_{i\perp}$, $Q_{a\ldots}$:

$$Q_{i//} = 55\,000 \pm 2\,000 \text{ cal/mole}$$
$$Q_{i\perp} = 59\,000 \pm 3\,000 \text{ cal/mole}$$
$$Q_{a//} = 63\,000 \pm 1\,000 \text{ cal/mole}$$

et de Q_u et Q_c suggèrent que la cinétique de la réaction est effectivement contrôlée par la diffusion des corps réagissants, sans pouvoir distinguer l'uranium du carbone. Toutefois, la valeur beaucoup plus élevée de D_c permet de penser que la diffusion du carbone est plus probable.

Mais $Q_{a\perp}$ s'écarte considérablement des valeurs ci-dessus. *A priori*, des phénomènes élémentaires autres que la diffusion peuvent intervenir. En effet, la diffusion de U et C au travers de UC implique, au préalable, le passage de ces atomes au travers des interfaces U|UC et C|UC respectivement et la rupture des liaisons qui unissaient ces atomes à leur réseau initial.

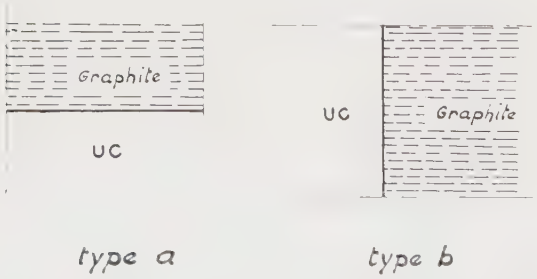


Fig. 26. — *Deux types d'interface entre le monocarbure d'uranium et le graphite. (Les tirets figurent l'orientation des plans* (0001) *du graphite.)*

Nous compléterons donc le modèle de microstructure en considérant la structure cristalline très anisotrope du graphite et son orientation préférentielle :

α) Structure cristalline du graphite :

Cette dernière est bien établie (23). Elle est constituée de feuillets (plans (0001) de grande densité) où les atomes, distants de 1,42 Å, sont réunis par de fortes liaisons covalentes. Par contre ces feuillets, distants de 3,35 Å, ne sont réunis que par des liaisons de Van der Waals, faibles. La valeur admise (61) de l'énergie de cohésion est de :

170 000 cal/mole

La contribution des liaisons de Van der Waals ne dépasse pas 10 000 cal/mole. L'énergie des liaisons covalentes dans le feuillet est donc 160 000 cal/mole.

Ainsi l'arrachement d'un atome de carbone du réseau met en jeu une énergie considérable, fait bien confirmé par la grande stabilité du graphite.

β) Orientation préférentielle du graphite :

Elle permet de distinguer deux types d'interfaces graphite|UC (fig. 26) selon que les plans (0001) sont disposés parallèlement (*a*) ou perpendiculairement (*b*) à cette interface.

Il n'est pas douteux que le caractère très anisotrope des liaisons du graphite ait une influence et que les propriétés des interfaces (*a*) et (*b*) soient différentes. Ainsi, pendant le stade isotrope, la couche peu épaisse de monocarbure formé présente un interface du type (*a*) avec le graphite orienté parallèlement à la surface des particules d'uranium. De même, pendant le stade anisotrope, les interfaces graphite|UC perpendiculaires à la direction de compression sont également du type (*a*). Les valeurs voisines de $Q_{i//}$, $Q_{i\perp}$, $Q_{a//}$ suggèrent que les phénomènes contrôlant les variations des dimensions $\perp$ et $//$ pendant le stade isotrope et de la dimension $//$ pendant le stade anisotrope sont les mêmes, en accord avec le fait que les interfaces graphite|UC, désignés ci-dessus, sont du même type.

Par contre, pendant le stade anisotrope, les interfaces graphite|UC parallèles à la direction de compression, sont du type (*b*). L'énergie d'activation :

$$Q_{a\perp} = 109\,000 \pm 5\,000 \text{ cal/mole}$$

suggère qu'un phénomène autre que la diffusion intervient. Nous pensons qu'il s'agit du passage des atomes de carbone au travers de l'interface graphite|UC. Ce passage nécessite la rupture partielle ou totale des liaisons qui unissaient l'atome de carbone au réseau du graphite, ce dernier cas ne se présentant que si le carbone passe transitoirement par l'état gazeux. L'énergie d'activation d'un tel transfert est au plus égale à l'énergie de cohésion du graphite. La valeur de $Q_{a\perp}$

peut s'expliquer en admettant, par analogie avec un schéma déjà proposé (80), que le processus contrôlant la réaction dans la direction correspondante fait intervenir la rupture partielle des liaisons entre les atomes de carbone et le réseau du graphite. L'énergie d'activation observée ($Q_{a\perp} = 109\,000$ cal/mole) représente alors une fraction de l'énergie de cohésion du graphite (170 000 cal/mole).

En conclusion, rappelons que l'influence déterminante de la structure et de l'orientation préférentielle du graphite, sur le déroulement de la réaction $U + C \rightarrow UC$ est bien confirmée par les expériences semblables effectuées sur le mélange uranium-carbone amorphe (p. 25). Nous avons en effet constaté, dans ce cas, la disparition complète de l'anisotropie dilatométrique pendant cette réaction.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE PAR L'ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Deux raisons importantes nous ont amené à soumettre les mélanges agglomérés d'uranium et de graphite à l'analyse thermique différentielle :

α) la réaction de formation du monocarbure :

$$U + C \rightarrow UC$$

produit une quantité de chaleur importante : 20 kcal/mole (50) (62) (2) (1), qu'on doit mettre en évidence, même si le développement de la réaction est étalé dans un large intervalle de température. Nous espérons également situer cet intervalle par rapport à ceux déterminés par les essais dilatométriques dans lesquels le comportement des agglomérés est soit isotrope, soit anisotrope.

β) La dilatométrie sur les agglomérés de mélange (ou de poudre d'uranium pur) ne met pas nettement en évidence les transformations allotropiques de l'uranium : on n'observe que des irrégularités de dilatation de faible amplitude à des températures qui ne correspondent pas à celles de la littérature. Nous pensons que l'A.T.D. montrera nettement ces transformations qui mettent en jeu des quantités de chaleur importantes.

I. — TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

1. Construction d'un analyseur thermique.

Nous avons construit un appareil d'analyse thermique et différentielle où l'éprouvette est soumise au même programme de température qu'en dilatométrie soit un cycle thermique entre 20 et 1 100 °C, à vitesse constante de chauffage et de refroidissement (de 50 à 300 °C/h) et sous vide ($P < 10^{-5}$ torr). De nombreux appareils d'A.T.D. ont été décrits par les minéralogistes et les métallurgistes (63). Une disposition fréquente consiste à usiner deux alvéoles identiques et symétriques dans un bloc métallique conducteur de la chaleur, recevant l'éprouvette à étudier et un échantillon témoin de mêmes dimensions ne présentant pas de transformations. Ce bloc constitue un volant thermique et diminue l'écart de température entre les deux éprouvettes dû aux valeurs différentes de leurs diffusivités thermiques et de leurs pouvoirs émissifs, écart de température se traduisant sur l'enregistrement par une dérive. Par contre la sensibilité de la détection d'une transformation est affaiblie. Une seconde disposition offrant une meilleure sensibilité consiste à suspendre ou à poser les éprouvettes sur les soudures des couples thermoélectriques sans autre contact thermique avec le reste de l'appareil. La dérive plus importante, dépend de la géométrie, mais disparaît vers 400-500 °C comme nous le montrerons plus loin. Nous avons utilisé cette dernière solution.

a) Disposition relative du couple et de l'éprouvette.

T. Newkirk (64) ainsi que S. Lloyd et J. Murray (65) décrivent deux analyseurs de ce type. Dans le premier, de construction très simple, l'éprouvette en forme de manchon est enfilée sur le couple (fig. 27) qui doit être ressoudé à chaque essai. Nous n'avons pas retenu ce procédé car nos éprouvettes agglomérées, très fragiles, n'auraient pas résisté à l'usinage précis du trou. Vue la pyrophoricité de la poudre d'uranium il était impensable de souder les fils de couple par fusion, une fois l'échantillon en place, à quelques millimètres de celui-ci. Nous avons adopté la disposition couple-éprouvette décrite par S. Lloyd et J. Murray en simplifiant en outre la construction.

Nous avons entièrement réalisé et expérimenté l'appareil.

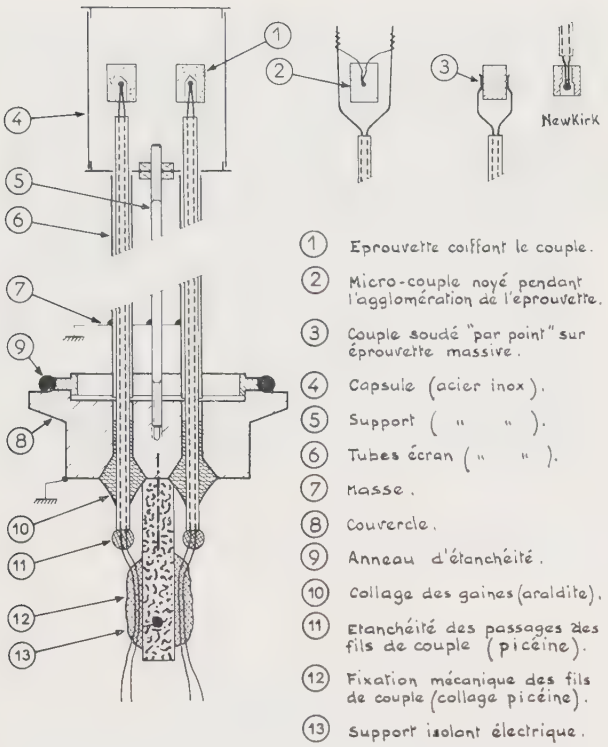


Fig. 27. — *Représentation détaillée de la sonde thermométrique proprement dite et des dispositions relatives des couples et des éprouvettes.*

La figure 27 montre en (1) la soudure du thermocouple supportant l'éprouvette. Dans le cas des poudres l'agglomération est faite dans les mêmes conditions que pour l'étude dilatométrique dans une matrice à double effet, et le trou borgne de 1,0 mm de diamètre est percé à la main :

— dimensions moyennes de l'échantillon :
$\varnothing = 5$ mm $\qquad h = 4$ à 6 mm
— masse approximative dans le cas du mélange uranium-graphite : 1,5 g ;
— thermocouples de chromel-alumel, diamètre des fils 0,35 mm, préalablement recuits à 1 000 °C. ;

En (2) (fig. 27) l'échantillon de poudre est aggloméré autour d'un microcouple (diamètre des fils 5/100 mm, longueur 20 mm) placé en même temps que celle-ci dans la matrice de compression. On s'arrange pour qu'après la compression, la soudure soit au centre de l'échantillon et les fils enroulés en spires à la partie supérieure. On peut alors extraire les fils, en ne brisant qu'une très faible fraction de l'échantillon, la soudure restant emprisonnée. On relie ensuite les fils de même nature du microcouple au couple principal en torsadant et en soudant électriquement comme le montre le dessin. De cette façon la sensibilité de la mesure se trouve améliorée.

Nous n'avons pas constaté de contamination des couples de chromel-alumel par contact direct avec l'uranium ou le mélange uranium-graphite. En effet, les mêmes phénomènes isothermes ont été repérés aux mêmes températures tout au long de notre étude.

En (3) (fig. 27) l'éprouvette d'uranium massif, ou partiellement fritté est soudée électriquement par point aux fils de couple, sous un jet d'argon, empêchant ainsi toute oxydation. Dans cette disposition la sensibilité de la mesure est optimale.

La capsule métallique (4) enfermant les éprouvettes constitue une enceinte à température homogène et un blindage électrique. Les fils de couples sont isolés par deux gaines bifilaires en alumine frittée qui traversent le couvercle inférieur limitant l'enceinte sous vide auquel elles sont soudées à l'araldite.

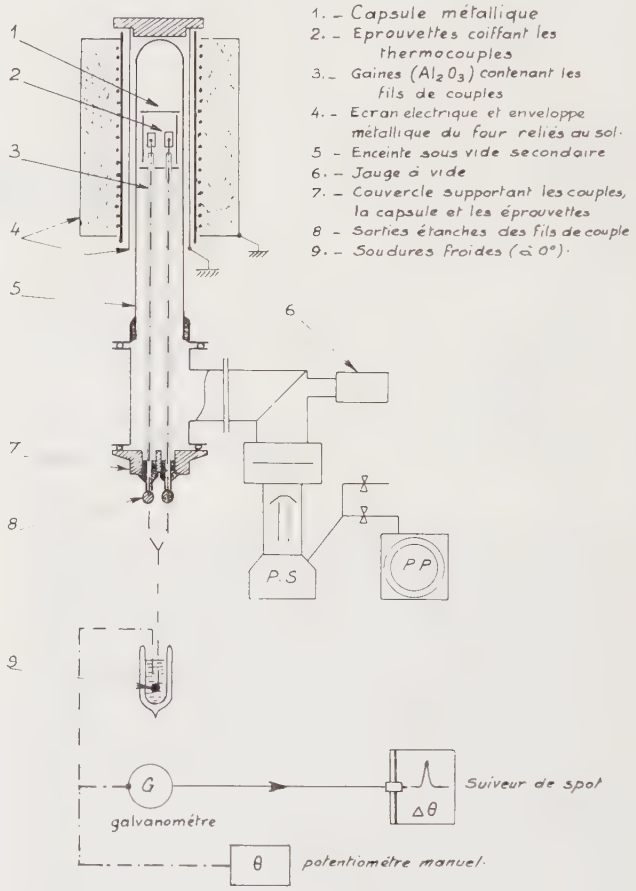


Fig. 28. — *Schéma de l'ensemble de l'appareil d'A.T.D.*

b) **Enceinte sous vide** (fig. 28).

Le tube laboratoire (5), en quartz fondu, est soudé à l'araldite à des éléments de canalisation normalisés, démontables, et relié à un système de pompage secondaire classique. La pression peut être maintenue inférieure à 10^{-5} torr pendant toute l'expérience jusqu'à 1 050 °C. On peut introduire un gaz neutre.

Les fils de couple atteignent le bac à glace des soudures froides sans solution de continuité à la traversée de l'enceinte sous vide. On élimine ainsi les f.e.m. parasites dues au soudage des couples de part et d'autre d'une traversée métallique étanche dont on contrôle difficilement la température.

L'étanchéité en (11) (fig. 27) et (8) (fig. 28), est réalisée par une goutte de picéine maintenue quelques instants en fusion pendant qu'on fait le vide. On évite que l'étanchéité ne soit détruite par un mouvement même faible de torsion des fils en les fixant à la picéine (12) sur un support isolant (13) (fig. 27).

Lorsqu'on veut refaire la soudure chaude, il est facile de fondre l'étanchéité et la fixation à la picéine, de tirer vers le haut la longueur de fil nécessaire et de rétablir l'étanchéité.

Pour renouveler l'échantillon, on sort la sonde thermométrique que constitue le couvercle portant les thermocouples et la capsule métallique ou on élève le tube laboratoire de quartz en même temps que le four, monté sur des guides parallèles à son axe.

c) **Enregistrement.**

Nous utilisons deux procédés.

α) L'ENREGISTREMENT GALVANOMÉTRIQUE :

Le « circuit différentiel » comporte en série les deux couples en opposition, le galvanomètre, la résistance calibrée variable R_1 (fig. 29) supérieure, égale ou peu inférieure à la résistance extérieure critique R_{ce} d'amortissement du galvanomètre. La résistance totale du circuit peut être faible (50 Ω) sans que le courant circulant dans ce dernier soit une cause d'erreur (résistances de contact incontrôlables) ou de perturbation au niveau des soudures chaudes et froides (effet Peltier). Le galvanomètre doit être sensible « en tension » ce qui conduit à choisir une résistance intérieure et une résistance extérieure critique faibles.

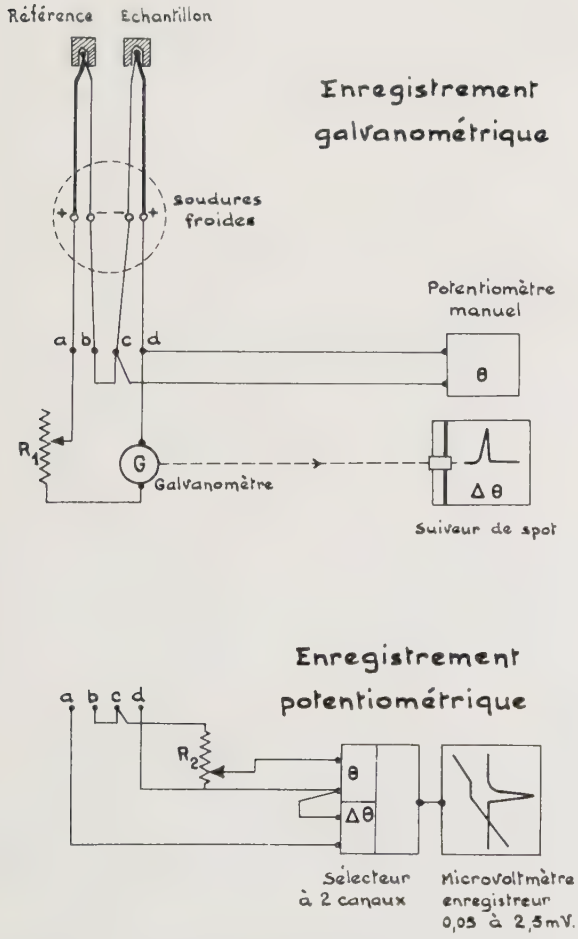


Fig. 29. — *Schéma des deux méthodes d'enregistrement utilisées.*

La résistance $R_1 \geqslant R_{ce}$ donne plusieurs sensibilités; le suiveur de spot enregistre les déplacements du galvanomètre avec fidélité donnant à un facteur près la température différentielle.

La température de l'échantillon actif est repérée point par point par le potentiomètre manuel branché entre *c* et *d*. Les jonctions *a*, *b*, *c* et *d* des fils de couple et des fils de cuivre sont maintenues dans un mélange d'eau et de glace fondante.

Quoique présentant les inconvénients d'une mesure discontinue le potentiomètre manuel permet le repérage précis et direct de la température lorsqu'une transformation apparaît.

β) L'ENREGISTREMENT POTENTIOMÉTRIQUE :

La tension « différentielle » entre *a* et *d* et la tension « vraie » entre *c* et *d* sont appliquées simultanément (fig. 29) à un microvoltmètre enregistreur précédé d'un sélecteur à deux canaux donnant une mesure sur chaque canal toutes les 3, 6 ou 12 s. L'enregistreur présente la particularité suivante : la préamplification de l'écart entre la tension affichée et la tension à mesurer est assurée par un galvanomètre dont le spot éclaire deux photorésistances identiques. L'écart se traduit par une forte différence de ces deux résistances, reliées à l'amplificateur proprement dit.

γ) SENSIBILITÉ.

Il est facile de définir une sensibilité, en μV/cm d'enregistrement différentiel, ou en degré différentiel/cm. La sensibilité maximale de l'enregistrement galvanométrique correspond à 0,2 °C/cm. Celle de l'enregistrement potentiométrique atteint 50 μV pour toute l'échelle soit 0,06 °C/cm avec des couples chromel-alumel.

Ces chiffres ne mesurent en fait que la sensibilité de la méthode d'enregistrement proprement dite et non de l'analyseur thermique. Il serait plus significatif d'indiquer la réponse correspondant à l'apparition ou à la disparition d'une calorie dans l'échantillon, due à une transformation. Cela revient à décider s'il est possible de mesurer les chaleurs latentes de transformation à l'aide de l'A.T.D.

Parmi les très nombreuses publications sur l'A.T.D. (63), quelques-unes seulement concernent des résultats quantitatifs (66, 67, 68, 69, 70, 71, 72).

Généralement, on enregistre la « tension différentielle » en fonction du temps. Une évolution endothermique est représentée par un pic (fig. 30). Sa surface S peut s'exprimer en mm^2 ou plus commodément en (°C.s) car on connaît la vitesse de déroulement de l'enregistreur et sa sensibilité. S, en (°C.s), est alors indépendante du système d'enregistrement. Si on suppose que *q* est la chaleur réellement développée ou absorbée par l'échantillon pendant la transfor-

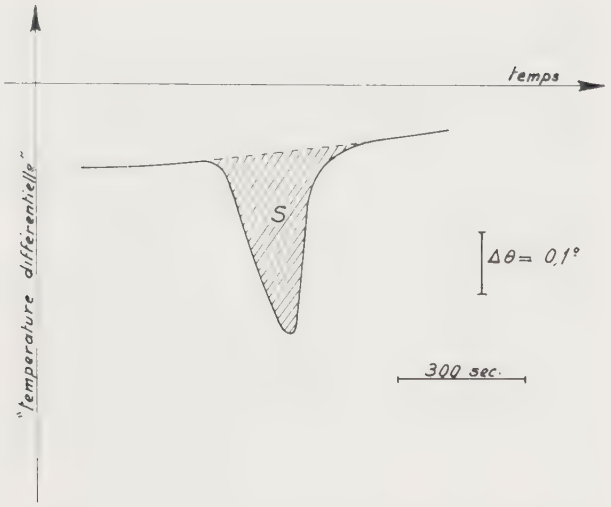


Fig. 30. — *Aspect général d'une transformation endothermique en A.T.D.*

mation, q/S représente la sensibilité de l'analyseur proprement dit qu'on exprime en cal/°C . s ou en W/°C pour l'éprouvette considérée.

On s'accorde pour dire que lorsque les conditions expérimentales, la géométrie du dispositif, la conductibilité thermique et le volume de l'échantillon restent immuables, la surface du pic est proportionnelle à la chaleur de transformation apparaissant dans l'échantillon.

Pour l'ensemble de nos essais nous pouvons calculer un ordre de grandeur de cette sensibilité grâce à deux phénomènes d'intensité connue qu'on décrira plus loin :

i) la décomposition dans l'intervalle 200-300 °C de l'hydrure d'uranium UH_3 contenu à l'état d'impureté dans la poudre d'uranium à une teneur que nous avons mesurée et dont la chaleur de décomposition est de 30,7 ± 0,3 kcal/mole (15) ;

ii) les transformations allotropiques $\alpha \leftrightharpoons \beta$ et $\beta \leftrightharpoons \gamma$ de l'uranium, observées dans l'intervalle 650-800 °C auxquelles correspondent les chaleurs suivantes (tabl. IX) :

TABLEAU IX. — *Chaleur des transformations à l'état solide de l'uranium d'après Holden* (35)

TRANSFORMATION	cal/g	kcal/mole
$\alpha \leftrightharpoons \beta$	2,86 à 2,99	0,68 à 0,71
$\beta \leftrightharpoons \gamma$	4,80 à 4,89	1,15 à 1,166

Les sensibilités (tabl. X) diminuent fortement avec la température, fait également signalé par G. Sabatier (72) pour un appareil de construction différente :

TABLEAU X. — *Ordre de grandeur de la sensibilité de l'analyseur thermique en* cal/°C.s *ou en* W/°C *apparaissant dans l'échantillon étudié (masse* 1,5 g *env., volume* 0,15 cm³ *env.)*

INTERVALLE DE TEMPÉRATURE		200-300 °C	700-800 °C
Sensibilité...	cal/°C s. . . .	0,002 à 0,004	0,015 à 0,03
	W/°C.	0,008 à 0,016	0,06 à 0,12

d) **Four.**

Nous utilisons un four électrique à résistance, classique, à régulation par tout ou rien par tige dilatable. Le programme de température est à vitesse constante, qu'on peut choisir entre 50 et 300 °C/h.

Le moufle métallique (4, fig. 28), relié électriquement à l'enveloppe du four et à la terre, supprime un signal électrique parasite continu qui apparaissait sur l'enre-

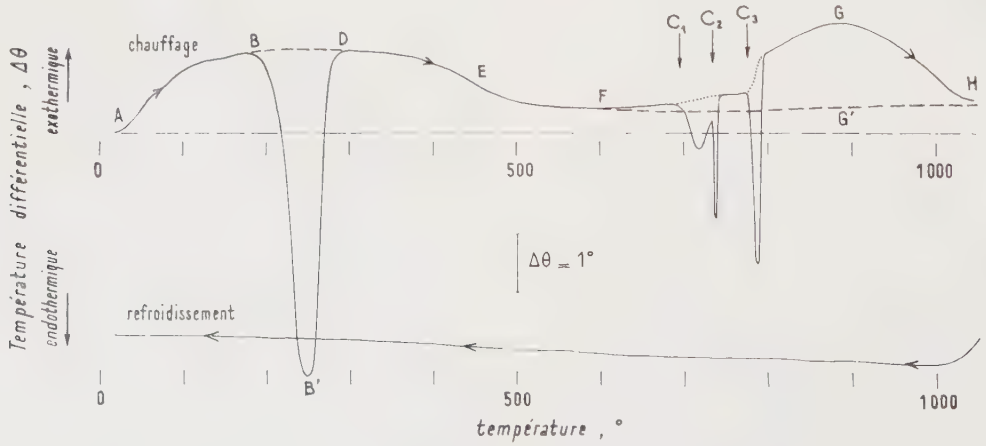


Fig. 31. — *Enregistrement d'A.T.D. effectué à* 200 °/h, *au chauffage et au refroidissement, sur le mélange uranium-graphite.*

gistrement chaque fois que le courant traversait le four, et dont l'intensité augmentait rapidement avec la température.

2. Dilatométrie et A.T.D. associées.

L'observation d'anomalies de dilatation de faible amplitude sur les dilatométries de l'uranium ou de mélange uranium-graphite agglomérés (p. 28) que nous voulons relier aux transformations allotropiques de l'uranium, nous a conduit à pratiquer l'analyse thermique et différentielle dans le dilatomètre, en même temps que l'enregistrement photographique de la dilatation.

A cet effet, nous avons disposé dans le dilatomètre deux thermocouples dont les soudures sont en contact, par gravité, avec l'échantillon témoin (pyros) et l'échantillon aggloméré, au fond de deux trous percés au centre de chaque éprouvette. Les fils de couples traversent l'enceinte sous vide du dilatomètre sans discontinuité selon la technique décrite (en 11 et 12, fig. 27). De même, un mouffle métallique relié à la terre, identique à (4) (fig. 28), supprime le parasite électrique continu apparaissant quand le courant de chauffage traverse le four.

L'enregistrement de θ et $\Delta\theta$ est galvanométrique ou potentiométrique (fig. 29). On synchronise les deux enregistrements : photographique de la dilatation et A.T.D., en traçant un repère sur ce dernier et en augmentant au même instant l'intensité lumineuse du spot sur le dilatomètre. Ainsi, un phénomène bref, ou isotherme, peut être repéré avec précision dans le temps, par ses effets sur les deux enregistrements.

La figure 34 montre une application bien démonstrative de la méthode.

II. — ÉTUDE DE LA RÉACTION ENTRE L'URANIUM ET LE GRAPHITE

1. Interprétation des enregistrements d'A.T.D. dans leur ensemble.

Lorsqu'on soumet une éprouvette agglomérée du mélange uranium-graphite à l'A.T.D., on obtient un diagramme complexe où plusieurs phénomènes se superposent manifestement. La figure 31 donne un exemple d'enregistrement d'A.T.D. effectué à 200 °C/h pendant le chauffage et le refroidissement de 0 à 1 050 °C, c'est-à-dire dans les mêmes conditions expérimentales que certains essais dilatométriques.

Nous avons identifié les phénomènes apparaissant dans chacun des intervalles de température figurés au chauffage (A, B..., H). On distingue deux évolutions exothermiques A B D E et F G H étalées en température auxquelles se superposent quatre phénomènes brefs, endothermiques, B B′ D, C_1, C_2 et C_3.

Par contre la courbe de refroidissement ne présente aucun accident. En effet la réaction $U + C \rightarrow UC$ se développe et s'achève pendant le chauffage, comme on l'a montré par analyse chimique, radiocristallographie et dilatométrie. On enregistre donc le refroidissement du monocarbure qui ne présente aucun point de transformation.

a) Existence d'une dérive dans l'intervalle (20-450 °C).

L'ensemble des essais d'A.T.D. effectués sur le mélange uranium-graphite met en évidence une évolution lente A B D E, étalée dans l'intervalle 20-450 °C environ et que nous attribuons à une dérive purement thermique pouvant être positive ou négative.

Il ne s'agit pas d'un phénomène prenant naissance dans l'éprouvette, ou l'échantillon témoin. En effet, s'il était réversible, on observerait une évolution de signe contraire au refroidissement lors d'un cycle thermique limité à 500 °C, de façon que le mélange uranium-graphite ne réagisse pas. Ce n'est pas non plus un phénomène irréversible apparaissant au premier chauffage (tel que la décomposition d'une impureté) car on l'observe systématiquement au cours du chauffage de cycles successifs effectués entre 20 et 500 °C sur les mêmes éprouvettes (éprouvette : mélange U + C; échantillon témoin : UC). On observe une dérive analogue dans les mêmes conditions expérimentales pour toute autre éprouvette telle que U + C et témoin de graphite, ou UC et témoin de graphite, ou même deux échantillons de graphite.

Cette dernière expérience écarte l'hypothèse d'un phénomène intervenant dans le graphite, déjà observé en dilatométrie, et auquel *a priori* pourrait correspondre un effet thermique. On a vu (p. 21) qu'un aggloméré de graphite pur, présente au premier chauffage sous vide secondaire un coefficient de dilatation anormalement élevé entre 0 et 500 °C, le premier refroidissement et le second cycle ayant un aspect parfaitement régulier. Il en résultait une importante expansion résiduelle, à l'ambiante. Si on effectue deux essais d'A.T.D. successifs, dans des conditions rigoureusement identiques, entre 0 et 1 000 °C avec une éprouvette en graphite aggloméré n'ayant subi aucun traitement thermique et un échantillon témoin du même matériau ayant déjà subi un cycle 20-1 000 °C (se dilatant donc normalement), on constate que les deux enregistrements sont identiques et présentent une dérive endothermique de même amplitude, étalée dans le même intervalle de température 20-350 °C. Le « recuit » du graphite n'a donc pas d'effet thermique appréciable en A.T.D., tant dans les agglomérés de graphite pur que dans le mélange uranium-graphite.

La dérive correspond donc à un déséquilibre thermique banal des deux éprouvettes, dû aux faibles échanges calorifiques, entre elles et la capsule métallique qui les contient. Sous vide, en effet, ces échanges ne sont possibles que par rayonnement calorifique et celui-ci n'intervient de façon efficace qu'au-dessus de 500 °C.

Plusieurs facteurs, que nous avons modifiés d'un essai à l'autre, influent sur l'amplitude et le signe de la dérive :

— conditions géométriques : position des échantillons dans la capsule;

— masses relatives de l'éprouvette et du témoin;

— capacité calorifique, diffusivité et émissivité des échantillons ;

— vitesse de la montée en température.

Il nous a semblé inutile, dans nos conditions, d'étudier et de maîtriser ces facteurs purement expérimentaux afin d'annuler la dérive. En effet, celle-ci ne varie pratiquemnt plus au-dessus de 450-500 °C et les phénomènes que nous devons étudier sont observés au-dessus de 500 °C. Cependant, lorsque nous étudions la réaction :

$$U + C \rightarrow UC$$

l'éprouvette, constituée par le mélange à basse température, est transformée en monocarbure vers 1 000 °C. Il y a donc modification progressive de la capacité calorifique, de la diffusivité et de l'émissivité de l'éprouvette liée à sa modification chimique. Si donc on peut annuler la dérive au premier cycle pour un échantillon donné, une autre réapparaît, au cours du cycle suivant, lorsque l'éprouvette a réagi. C'est ce que nous avons constaté, sous une autre forme : au cours d'un premier essai sur une éprouvette U + C avec un échantillon témoin de graphite, la dérive, de faible amplitude, est négative puis positive entre 0 et 500 °C alors qu'elle devient fortement positive au second cycle, aux mêmes températures, où l'éprouvette est entièrement transformée en monocarbure d'uranium.

L'introduction d'une atmosphère neutre diminue nettement l'importance de la dérive comme on l'a constaté sur deux cycles successifs 20-500 °C, sur le mélange U + C (témoin UC) le premier effectué sous vide et le second sous argon. L'amplitude de la dérive diminue dans le rapport 5 à 2, confirmant le fait que celle-ci n'est pas due à un phénomène apparaissant dans un des échantillons.

D'une façon générale, le fait de procéder à l'A.T.D. sous vide implique une dérive incontrôlable tant que le rayonnement calorifique n'est pas important. Nous pensons que c'est une des raisons pour lesquelles peu d'auteurs décrivent des appareils d'A.T.D. sous vide. On comprend l'intérêt, pour les températures inférieures à 500 °C, des dispositifs où les éprouvettes, ou les creusets les contenant, sont noyés dans un bloc métallique de référence assurant un chauffage homogène par conductibilité thermique, sans oublier toutefois les inconvénients décrits précédemment, tel que l'affaiblissement de la sensibilité (p. 37). Il convient de souligner aussi l'intérêt de la micro-A.T.D. (73) où on réalise au mieux l'équilibrage thermique des microcreusets, contenant les échantillons, indépendamment de la nature de ceux-ci.

b) Décomposition de l'impureté UH_3 contenue dans la poudre d'uranium.

Observée en dilatométrie sous vide (p. 18) où elle donne lieu à un décalage important de la courbe de dilatation entre 200 et 260 °C, la décomposition de l'hydrure UH_3 apparaît nettement en A.T.D. au cours du premier chauffage sous la forme d'un pic endothermique prononcé B B′ D (fig. 31) se superposant à la dérive A B D E. Comme en dilatométrie, on observe simultanément, à la sortie de la pompe primaire, un dégagement gazeux important. Il y a bon accord entre le volume de gaz extrait de chaque échantillon, les teneurs en hydrure indiquées par le fournisseur de poudre d'uranium, et les dosages quantitatifs obtenus par spectrographie de masse.

Si on admet que la poudre d'uranium contient 4 à 5,6 moles d'UH_3 pour 100 moles d'uranium après décomposition de l'hydrure, cette dernière absorbe la quantité de chaleur : 1,23 à 1,72 kcal/mole d'uranium. Ces valeurs nous ont permis de calculer l'ordre de grandeur de la sensibilité de l'appareil d'A.T.D. dans l'intervalle de température 200-300 °C (p. 40).

c) Signaux endothermiques C_1, C_2, C_3.

A l'évolution exothermique lente F G H (fig. 31) se superposent trois pics endothermiques C_1, C_2, C_3, brefs, apparaissant systématiquement à 695, 730 et 775 °C respectivement. Ces trois phénomènes isothermes font l'objet d'un développement ultérieur (p. 45) dans lequel on montre que C_1 et C_3 sont les transformations allotropiques $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$ de l'uranium.

d) Evolution exothermique dans l'intervalle 600-1 050 °C.

L'évolution très exothermique F G H, étalée dans l'intervalle de température 600-1 000 °C est attribuée à la réaction de formation du monocarbure :

$$U + C \rightarrow UC + 20 \text{ kcal/mole}$$

En effet, le même essai conduit sur un aggloméré de poudre d'uranium seul donne un enregistrement identique au précédent (fig. 31) excepté le tracé F G H, qui disparaît au profit d'un tracé sensiblement horizontal (voisin de F G′ H), auquel se superposent également les pics C_1, C_2, C_3. La réaction fait l'objet du paragraphe suivant.

Le tracé F G′ H représenté est en fait une ligne fictive qu'on obtiendrait si la réaction de formation de UC ne dégageait pas de chaleur. On constate en général que le point final H, où la réaction est terminée, n'est pas à la même ordonnée que F où la réaction commence. Nous attribuons cette variation au changement chimique de l'échantillon et au changement correspondant de l'émissivité de sa surface. Il en résulte que les écarts de température entre capsule et éprouvette, d'une part, et capsule et échantillon témoin, d'autre part, ne suivent pas la même loi de variation en fonction de la température du four.

2. Etude de la réaction.

L'A.T.D. nous a permis de mettre en évidence :

— l'intervalle de température où la réaction se développe, la température où la vitesse de réaction est maximale, températures que l'on compare aux intervalles délimités par dilatométrie ;

— l'influence de la vitesse de chauffage dont nous avons engagé l'étude en dilatométrie (p. 30).

Nous avons imposé, à des agglomérés de mélange, des

cycles thermiques d'A.T.D., de 20 à 1 050 °C, identiques à celui représenté à la figure 31 excepté pour la vitesse de chauffage qui varie de 100 à 300 °C/h. Les résulats sont groupés dans la figure 32 où les enregistrements sont reproduits avec la même échelle pour la température différentielle.

a) Influence de la vitesse de chauffage.

On constate une diminution d'ensemble de l'amplitude du signal $\Delta\theta$ lorsque la vitesse de chauffage décroît, tant sur l'évolution exothermique F G H, que sur les signaux C_1, C_2, C_3. Le phénomène est banal et bien connu : la sensibilité de la méthode d'A.T.D. croît avec la vitesse de chauffage ou de refroidissement. Lorsque celle-ci est inférieure à 100 °C/h, l'enregistrement devient difficilement exploitable. C'est pourquoi nous n'avons pas prolongé l'étude jusqu'à 13 °C/h comme pour la dilatométrie et les courbes dilatométriques dérivées (p. 30).

En général les expériences d'A.T.D. décrites dans la littérature sont conduites avec des vitesses de chauffage ou de refroidissement comprises entre 300 et 5 000 °C/h.

b) Températures caractéristiques de la réaction.

α) Température initiale de la réaction :

Elle est représentée par le point F où l'évolution exothermique se sépare de la ligne de base F G' H. L'A.T.D. ne permet pas de localiser ce point avec précision pour plusieurs raisons :

— la ligne F G H se sépare très progressivement de F G'H définie plus haut. Le tracé de cette dernière, comme il apparaît aussi sur la figure 31 possède un certain degré d'imprécision et peut être influencé par la dérive thermique observée entre 20 et 500 °C (ligne A E).

— les signaux C_1, C_2, C_3 entraînent des discontinuités de la ligne F G H sur laquelle ils se superposent. Les segments de ligne ponctuée représentent la ligne de base des signaux C_1, C_2 et C_3 et feraient partie de la ligne F G H si ces derniers phénomènes n'existaient pas;

— l'A.T.D. met mal en évidence un dégagement de chaleur dû à l'apparition progressive d'un phénomène non isotherme.

On peut conclure, tout au plus, que l'A.T.D. fait apparaître le début de la réaction $U + C \rightarrow UC$ vers 650 °C, sans pouvoir délimiter l'influence de la vitesse de chauffage qui semble avoir peu d'effet sur le démarrage, progressif dans tous les cas, de la réaction.

Si on admet que pour un phénomène lent, la température différentielle $\Delta\theta$ est proportionnelle, en première approximation, à la vitesse de production de calories c'est-à-dire à la vitesse de réaction $V = (dQ/dt)$, on constate que cette dernière prend une valeur notable à la température, ou peu au-dessus, du phénomène C_1 (que nous identifierons comme étant la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ de l'uranium. On rapprochera cette observation de celle faite sur les dérivées des enregistrements dilatométriques à différentes vitesses de chauffe (fig. 11) où on constate que l'anisotropie dilatométrique apparaît au voisinage ou au-dessus de l'irrégularité de dilatation visible à 690 °C environ et que nous identifierons ultérieurement à C_1 (p. 45).

β) Température finale de la réaction :

A 1 050 °C, fin du chauffage, l'évolution exothermique prend fin (point H). La réaction de combinaison de l'uranium et du carbone est terminée. En effet, le refroidissement présente une allure rectiligne (fig. 31), sans évolution exothermique due à la réaction ni crochets exothermiques dus aux transformations $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ de l'uranium éventuellement non combiné. Comme nous l'avons déjà signalé, l'analyse chimique (après un cycle 20-1 050 °C à 100 ou 200 °C/h), la radiocristallographie, le coefficient de dilatation de l'éprouvette obtenue montrent que cette dernière est constituée uniquement par UC.

γ) Température de la vitesse maximale de la réaction :

Nous admettons qu'elle correspond, lorsque l'évolution considérée est lente, au maximum de $\Delta\theta$. Alors que la vitesse de chauffage modifie peu les températures de début et de fin de réaction observées en A.T.D., on constate une nette variation de la température du maximum de $\Delta\theta$ (fig. 32) qui croît avec la vitesse de chauffage (tabl. XI).

Tableau XI. — *Déplacement du maximum de la vitesse de réaction (maximum de $\Delta\theta$) avec la vitesse de chauffage.*

Vitesse de chauffage (°C/h)	100	150	200	300
Température de la vitesse maximale de la réaction (°C)	830	860	880	910
Température du maximum sur la courbe dilatométrique dérivée (°C)	840	—	865	—

Ces valeurs numériques, également portées dans le tableau VI, sont en bon accord avec les températures des maximums des courbes dilatométriques dérivées (fig. 20).

δ) Conclusions :

i) L'intervalle des températures où se manifeste l'anisotropie dilatométrique coïncide avec un avancement rapide de la réaction, qu'on observe en A.T.D. et par l'analyse chimique.

ii) Ce fait est confirmé par l'influence de la vitesse de chauffage croissante qui tend à décaler de façon identique, vers les hautes températures, le maximum de la réactivité observé tant en dilatométrie qu'en A.T.D.

H. Hedger et M. Regan (16) ont également mis en évidence lors du chauffage d'agglomérés du mélange ura-

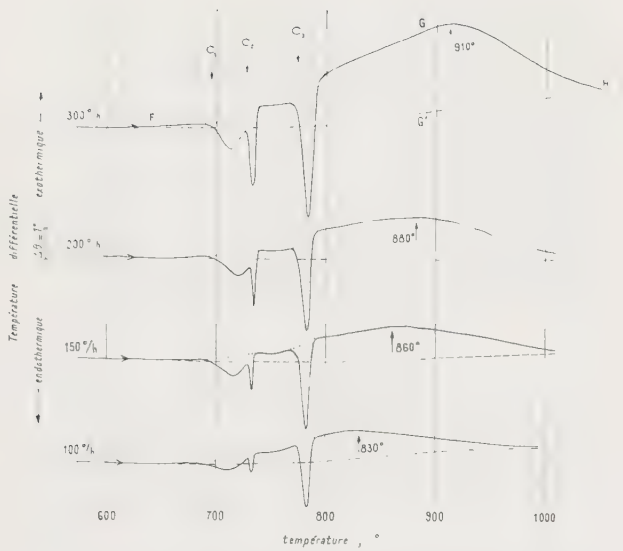


Fig. 32. — *Enregistrements partiels d'A.T.D. obtenus entre 20 et 1 050° sur le mélange uranium-graphite et à diverses vitesses de chauffage.*

nium-graphite à 4,8 % en poids de carbone, dans des conditions semblables aux nôtres (100 à 500 °C/h), la simultanéité entre une forte expansion dilatométrique et un crochet exothermique en A.T.D., dus à la réaction, et visibles au-dessus de 800 °C. Toutefois nos conclusions diffèrent sensiblement des leurs en deux points :

— nous mettons en évidence, comme nous l'avons souligné plus haut (p. 24), un comportement dilatométrique fortement anisotrope et non une simple expansion, que nous observons à partir d'une température nettement plus basse : par exemple 710 °C avec une vitesse de chauffage de 100 °C/h (fig. 20) contre 800 °C environ.

— à la température où cette anisotropie dilatométrique se manifeste nous observons déjà, en A.T.D., une évolution exothermique franche, montrant que la réaction démarre à une température inférieure à celle où apparaît l'anisotropie. Dans le même exemple, à 710 °C (anisotropie), la vitesse de réaction est notable (fig. 32). De plus le maximum de la réactivité se situe à 830 °C en A.T.D. et 840 °C en dilatométrie (fig. 20), alors que d'après H. Hedger et M. Regan la réaction ne démarrerait que vers 800 °C.

c) Influence des changements de structure cristalline de l'uranium sur le déroulement de la réaction.

Nous avons remarqué, dans l'étude dilatométrique, que le déroulement de la réaction semble peu modifié par le passage des agglomérés d'uranium-graphite dans les domaines de stabilité des phases α, β et γ de l'uranium. Le fait apparaît nettement sur les enregistrements dilatométriques des dimensions $\perp$ et leurs dérivées (fig. 14, courbe A et fig. 18) et sur les courbes dilatométriques (et leurs dérivées) de la dimension //, pour des vitesses de chauffage échelonnées de 13 à 200 °C/h (fig. 19) : la variation du coefficient de dilatation en fonction de la température suit un cours sensiblement régulier indépendamment de la structure cristalline de l'uranium.

De même, l'étude dilatométrique isotherme ne permet pas de distinguer, d'une structure à l'autre, des changements d'allure des lois cinétiques du retrait ou de l'expansion comme le prouvent les variations régulières des coefficients $1/\beta$ et δ^2/γ (fig. 23) entre 500 et 1 000 °C.

L'A.T.D. amène à une conclusion voisine : la ligne F G (fig. 31 et 32), abstraction faite des signaux C_1, C_2 et C_3, a une forme ascendante sensiblement régulière avec toutefois une restriction pour l'intervalle (C_2, C_3) où la vitesse de réaction croît légèrement moins vite. Nous identifierons ultérieurement l'intervalle (C_2, C_3) comme faisant partie du domaine β de l'uranium.

La vitesse de réaction est donc essentiellement fonction de la température et pratiquement indépendante de la structure cristalline de l'uranium. Ce point confirme l'interprétation que nous avons donnée des mécanismes de la réaction à la fin de la deuxième partie (p. 35). Si, en effet, la cinétique de la réaction n'est contrôlée que par les possibilités de diffusion de l'uranium et du carbone au travers de la couche de UC s'interposant nécessairement entre les corps réagissants, les changements de structure cristalline de l'uranium ne doivent pas avoir d'influence sur cette cinétique.

III. — TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES DE L'URANIUM PULVÉRULENT

1. Premières observations.

a) Dilatométrie.

L'examen détaillé des courbes dilatométriques obtenues sur le mélange uranium-graphite et sur l'uranium aggloméré révèle des irrégularités de dilatation de très faible amplitude $[(\Delta l/l) < 10^{-4}]$ visibles systématiquement à 695, 730 et 775 °C au chauffage. Elles apparaissent bien sur les agrandissements photographiques des enregistrements dilatométriques que l'on a superposés sur la figure 33. Une irrégularité est également visible à 720 °C au cours du refroidissement d'un aggloméré d'uranium-graphite partiellement combiné (courbe 6). D'autre part, le tracé précis des courbes dilatométriques dérivées (fig. 18) fait apparaître des pics très nets, situés systématiquement aux mêmes températures.

Comme on l'a déjà remarqué (p. 28) les amplitudes de ces irrégularités et les températures où elles se manifestent sont sans rapport direct avec les paliers généralement observés pendant les transformations allotropiques $\alpha \leftrightharpoons \beta$ et $\beta \leftrightharpoons \gamma$ de l'uranium massif pur (74).

b) A.T.D. - dilatométrie associée et A.T.D.

La figure 34 résulte d'une dilatométrie-A.T.D. obtenue avec le mélange uranium-graphite pendant le chauffage de 20 à 1 050 °C à 200 °C/h. Sous l'agrandissement photographique partiel de l'enregistrement dilato-

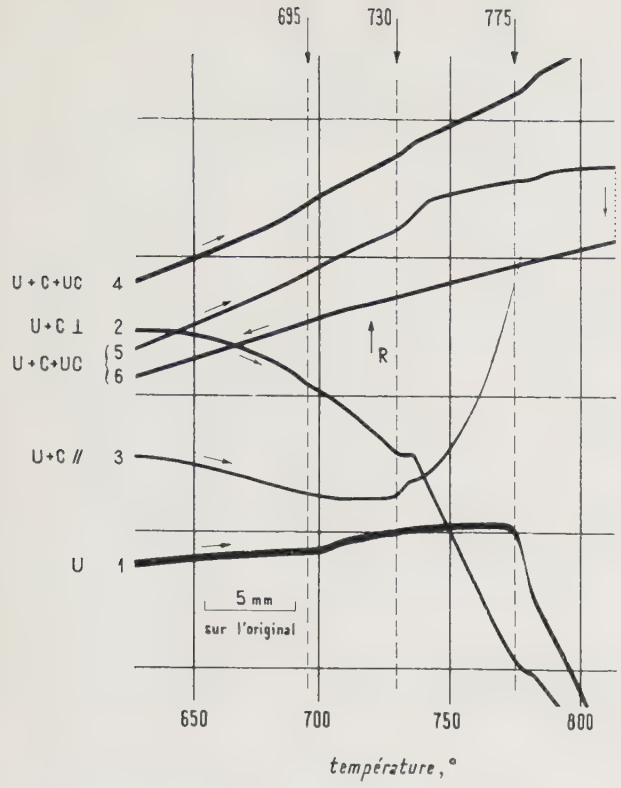


Fig. 33. — *Agrandissements photographiques de dilatométries réalisées au chauffage sur des comprimés d'uranium (1) de mélange uranium-graphite non combiné (2-3) et partiellement combiné (4-5) ; et refroidissement (6) d'un mélange uranium-graphite partiellement combiné.*

métrique, nous avons reporté point par point le diagramme d'A.T.D. associé en fonction de la température indiquée par le thermocouple. L'échelle de température sur laquelle est construit ce diagramme est déterminée, sur le dessin, par la position des repères et la température mesurée à ces instants. On constate :

— une bonne coïncidence entre l'échelle de température donnée par la dilatation du pyros (quadrillage supérieur) et celle fournie par le thermocouple (échelle inférieure).

— l'existence des phénomènes endothermiques C_1, C_2, C_3 déjà observés en A.T.D. pure lors de l'étude de la réaction $U + C \rightarrow UC$ (fig. 31) ;

— la coïncidence rigoureuse entre les phénomènes C_1, C_2, C_3 et les irrégularités de dilatation ;

— l'importance thermique des phénomènes C_1, C_2, C_3, contrastant avec la petitesse des effets dilatométriques, ce qui justifie l'utilisation simultanée des deux méthodes ;

— une largeur des signaux C_1, C_2, C_3 dans le cas de la dilatométrie-A.T.D. supérieure à celle obtenue en A.T.D. pure.

Nous attribuons cette dernière observation au fait que l'échantillon dilatométrique est un barreau (longueur : 50 mm, largeur : 5 mm) pour lequel le gradient de température est nécessairement plus grand que pour le petit échantillon équiaxe utilisé en A.T.D. Les transformations C_1, C_2, C_3 n'apparaissent donc pas au même instant en tout point de l'échantillon ce qui explique l'étalement important observé.

On voit encore l'intérêt de la micro-analyse thermique et différentielle (73) où l'expression « température de l'échantillon » a un sens lorsque celui-ci est réduit à un domaine microscopique.

c) Phénomènes C_1, C_2, C_3 dans la poudre d'uranium.

Au cours du premier chauffage du mélange uranium-graphite, à 200 °C/h, le taux de réaction passe de 5 à 20 % environ entre 700 et 800 °C (fig. 7). Quand C_1, C_2 et C_3 apparaissent, les trois phases U, graphite et UC coexistent.

Montrons au préalable que les phénomènes C_1, C_2, C_3 prennent naissance dans la poudre d'uranium.

En effet :

— l'A.T.D. effectuée dans les mêmes conditions expérimentales sur un aggloméré de graphite pur (échantillon témoin en cuivre pur électrolytique) ne montre pas C_1, C_2, C_3.

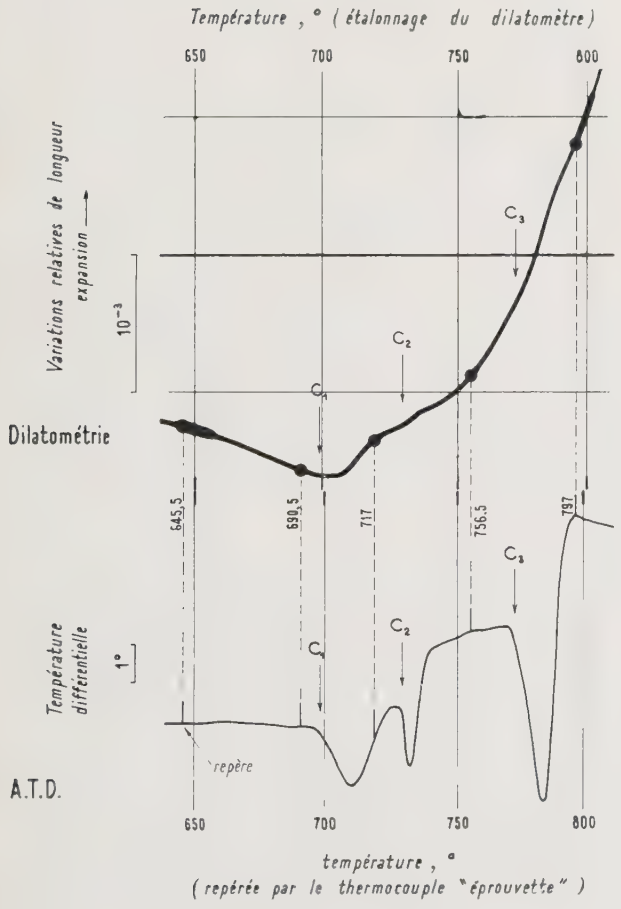


Fig. 34. — *Dilatométrie-A.T.D. associées, obtenues avec le mélange uranium graphite (200 °/h) : juxtaposition d'une partie des enregistrements.*

— l'A.T.D. appliquée au monocarbure UC (même échantillon témoin) obtenu par réaction complète du mélange uranium-graphite au cours d'un premier cycle thermique 20-1 050 °C, donne le même résultat négatif ;

— par contre l'A.T.D. appliquée à un aggloméré de poudre d'uranium pur, fait apparaître les mêmes signaux C_1, C_2, C_3 aux mêmes températures comme nous le montrerons plus loin (p. 48, fig. 40, courbe 1).

2. **Réversibilité des phénomènes** C_1, C_2, C_3.

Nous étudions par l'A.T.D. la réversibilité de C_1, C_2, C_3, pour le mélange uranium-graphite. Pour cela, nous limitons la température maximale des expériences à 800 °C (valeur peu supérieure à C_3). Nous évitons alors l'intervalle 800-1 050 °C où la disparition de l'uranium engagé dans la réaction $U + C \rightarrow UC$ est rapide, entraînant du même coup la disparition des phénomènes à étudier.

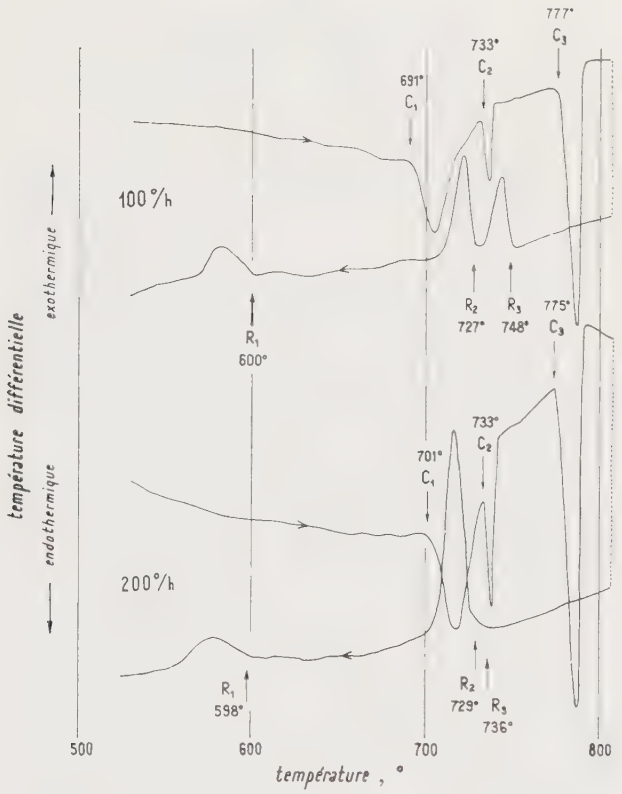


Fig. 35. — *A.T.D. à 100 et 200 °/h, limitées supérieurement à 800 °, obtenues avec le mélange uranium-graphite.*

La figure 35 représente deux enregistrements d'A.T.D. limités à 800 °C. A la vitesse de chauffage et de refroidissement de 100 °C/h (courbes supérieures) trois phénomènes exothermiques R_3, R_2, R_1 apparaissent au refroidissement.

Nous montrons qu'ils correspondent respectivement et réversiblement à C_3, C_2, C_1. A la vitesse de 200 °C/h (courbes inférieures), le point R_3 se rapproche de R_2 pour donner un seul signal, important, et étalé en température.

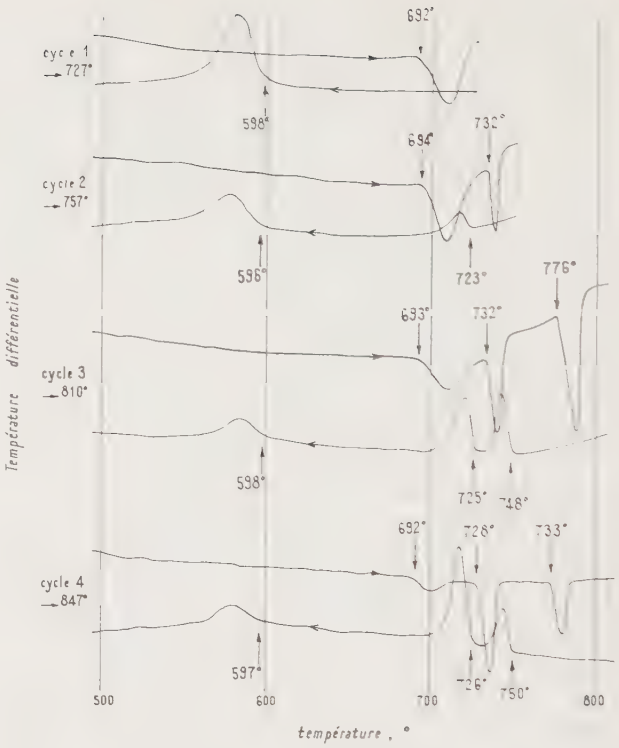


Fig. 36. — *Cycles partiels successifs d'A.T.D. effectués à 100 °/h sur le mélange uranium-graphite.*

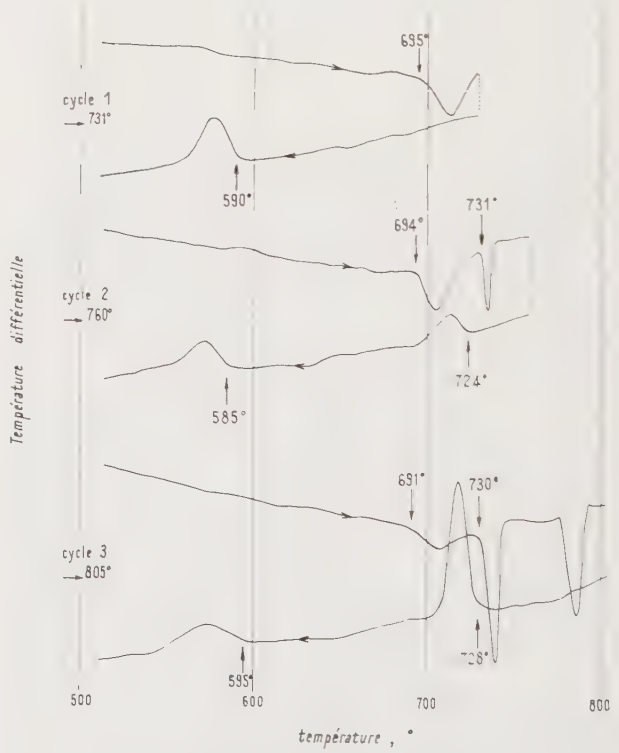


Fig. 37. — *Cycles partiels successifs d'A.T.D. effectués à 200 °/h sur le mélange uranium-graphite.*

La figure 36 établit la correspondance entre les points C_1 et R_1, C_2 et R_2, C_3 et R_3, au chauffage et au refroidissement, et la réversibilité de ces phénomènes.

On voit sur le premier cycle d'A.T.D. (100 °C/h) limité θ max. = 727 °C, que lorsqu'on traverse C_1 au chauffage, seul R_1 apparaît au refroidissement. De même le second cycle, obtenu sur le même échantillon, et limité à θ max. = 757 °C, montre C_1 et C_2 au chauffage, et R_2 et R_1 seulement, au refroidissement. Les troisième et quatrième cycles, limités à 810 et 847 °C montrent dans leur ensemble les phénomènes que nous désignerons par (C_1, R_1), (C_2, R_2), (C_3, R_3) et sont identiques à ceux de la figure 35, obtenus à, 100 °C/h.

La figure 37 représente les mêmes cycles que la figure précédente mais obtenus à 200 °C/h.

Les cycles 1 et 2, limités à, 731 et 760 °C, établissent aussi la correspondance (C_1, R_1) et (C_2, R_2). Le troisième cycle (θ max. = 805 °C) montre à nouveau R_3 superposé à R_2 à 728 °C. Il en résulte un accroissement de la hauteur du pic par rapport au deuxième cycle pour lequel le signal observé à 724 °C au refroidissement n'est dû qu'à R_2.

La figure 38 donne un exemple de cycles partiels d'A.T.D. effectués à 200 °C/h suivant des programmes de température plus complexes et confirmant la réversibilité.

Sur le premier cycle limité à 687 °C, C_1 n'apparaît pas (courbe 1) et par conséquent on n'observe pas R_1 au refroidissement (courbe 2). Un second chauffage est poursuivi jusqu'à 760 °C afin de traverser C_1 et C_2 (courbe 3). Mais le refroidissement est limité à 640 °C (courbe 4) afin de ne pas traverser R_1. On constate qu'au cours du troisième chauffage à partir de 640 °C, C_1 n'est pas observé (courbe 5) alors que C_2 et C_3 le sont normalement. Les traitements thermiques oscillants, tels que les minimums et les maximums de température soient disposés de diverses façons par rapport aux points C et R donnent des résultats analogues.

Sur les cinq figures précédentes, on constate que les phénomènes (C_1, R_1) et (C_3, R_3) présentent une nette hystérésis et que la position de R_3 dépend de la vitesse du cycle.

La figure 39 représente, pour l'ensemble de nos essais d'A.T.D., les variations des températures des points C_1, C_2, C_3, R_3, R_2, R_1, en fonction de la vitesse de chauffage et de refroidissement.

On constate :

— que le phénomène (C_2, R_2) présente une hystérésis très faible (inférieure à 5 °C) et indépendante de la vitesse du cycle thermique;

— que les phénomènes (C_1, R_1) et (C_3, R_3) présentent une hystérésis importante qui diminue pour les cycles lents.

On peut donc conclure à la réversibilité des trois phénomènes.

On note en outre que les points R_3 et R_2 se superposent pour des vitesses de refroidissement supérieures à 200 °C/h. On remarque aussi que seul le point C_3 est

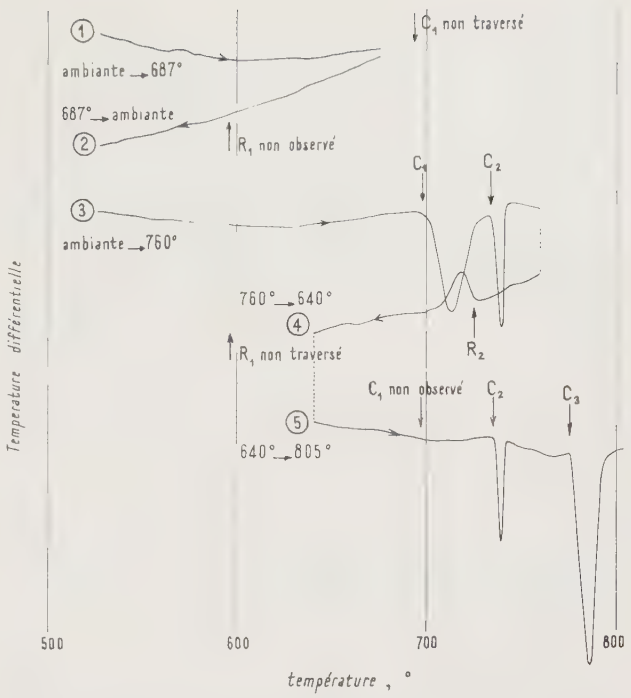


Fig. 38. — *Cycles partiels successifs d'A.T.D. effectués à 200 °/h sur le mélange uranium-graphite, suivant un programme de température complexe.*

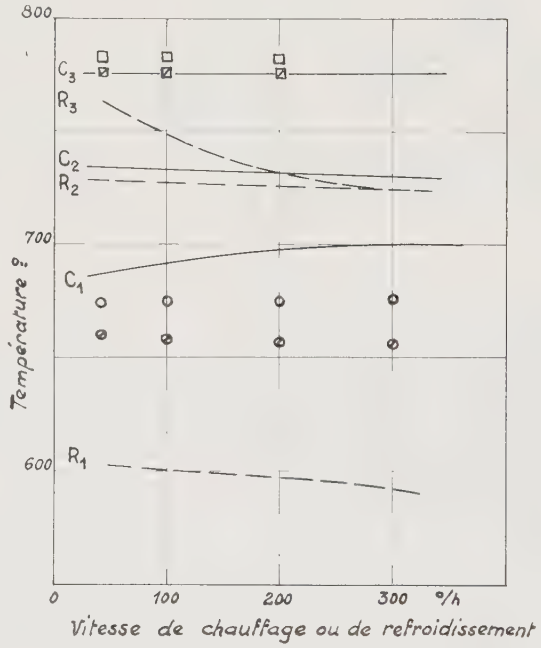


Fig. 39. — *Variation des températures des phénomènes* (C_1, R_1), (C_2, R_2) *et* (C_3, R_3) *avec la vitesse de chauffage et de refroidissement.*

indépendant de la vitesse du chauffage et coïncide, à quelques degrés près par défaut, avec le point de transformation $\beta \rightarrow \gamma$ observé sur l'uranium massif pur (54).

Lorsque le nombre de cycles thermiques (de 20 à 800 °C environ) subis par le même échantillon augmente on observe une diminution de l'amplitude des phénomènes due à la disparition progressive de l'uranium non encore engagé dans la réaction $U + C \rightarrow UC$. On le constate nettement (fig. 36) dès le quatrième cycle, et la diminution s'accentue lorsqu'on poursuit les cycles successifs 20-800 °C.

Nous avons tenté les mêmes expériences d'A.T.D. sur des agglomérés de poudre d'uranium pur pensant mettre en évidence, de la même façon, la réversibilité. Mais l'étude du refroidissement apporte des faits nouveaux que nous décrivons ci-après.

3. Observation de (C_1R_1), (C_2R_2) et (C_3R_3) sur l'uranium pur : influence du degré de frittage.

Comme nous l'avons indiqué p. 45, l'A.T.D., appliquée dans des conditions expérimentales identiques à un aggloméré de poudre d'uranium pur, met en évidence au premier chauffage les points C_1, C_2, C_3, aux mêmes températures 695, 730 et 775 °C. Mais dès que la température dépasse 780 °C (supérieure à celle de C_3), l'échantillon subit un frittage important que nous avons observé en dilatométrie (p. 20 et fig. 33, courbe 1) et par l'A.T.D.-dilatométrie associées. Au cours du refroidissement ultérieur, R_3 et R_1 n'apparaissent plus aux températures observées dans le mélange. Nous avons étudié systématiquement leurs variations et mis en évidence l'influence du degré de frittage de l'uranium.

a) Particularités expérimentales.

Du point de vue expérimental nous soumettons à un cycle d'A.T.D., limité à la température maximale de 780 °C, un échantillon d'uranium aggloméré, ayant subi au préalable un traitement thermique isotherme de frittage. On fait varier la température et le temps de ce frittage d'une expérience à l'autre. Pour des degrés de frittage préalable importants le temps de séjour au-dessus de C_3, ou plus exactement entre C_3 au chauffage et R_3 au refroidissement, pendant l'essai d'A.T.D., provoque un accroissement du degré de frittage négligeable. On effectue ces traitements de frittage préalable dans des ampoules en silice, ou en verre « Vycor », scellées sous vide, l'échantillon étant isolé de l'ampoule par une enveloppe en tantale.

Pour des degrés de frittage préalable faibles, le temps de séjour entre C_3 et R_3 pendant l'A.T.D. provoquerait un frittage au moins aussi important. On supprime le frittage préalable et on produit celui-ci pendant l'expérience d'A.T.D. elle-même. Dans ce dernier cas, nous utilisons l'A.T.D.-dilatométrie afin de suivre, sur le dilatomètre, le retrait linéaire pendant ce frittage.

b) Résultats.

Les résultats sont groupés dans la figure 40 où on a reproduit les principaux diagrammes. Le premier chauffage de l'aggloméré d'uranium, non fritté (courbe 1), donne le même résultat que le mélange au chauffage (fig. 34 et 35). Dès que le phénomène C_3 s'achève, on met en route le programme de refroidissement afin de rester le minimum de temps entre les points C_3 et R_3 où le frittage est très rapide. Il en résulte un séjour de 10 mn entre 790 et 770 °C qui correspond à un degré minimal de frittage qu'on ne peut réduire pour des raisons purement expérimentales. Ce temps suffit pour provoquer un frittage tel qu'au cours du refroidissement (courbe 2) on observe les points R_3 et R_1 à des températures très différentes du mélange : 759 et 619 °C respectivement contre 730 et 590 °C. La courbe de refroidissement 3 *bis*, est celle d'un premier cycle d'A.T.D.-dilatométrie où le temps de séjour entre C_3 et R_3 est de 25 mn.

La courbe 3 correspond au chauffage effectué sur le même échantillon pendant le deuxième cycle. Le degré de frittage reste celui atteint lors du premier cycle. On constate également le déplacement du point C_1.

Les courbes 4 à 6 *bis* sont les enregistrements d'A.T.D. obtenus sur des échantillons d'uranium préalablement frittés sous vide dans des ampoules scellées. On constate d'ailleurs que les signaux sont beaucoup plus brefs que pour les courbes 1 à 3 *bis* qui sont des enregistrements d'A.T.D.-dilatométrie. On a donné l'explication de ce fait d'ordre expérimental p. 713.

c) Discussion des résultats.

L'examen de la figure 40 permet de dire :

α) les températures de R_3 et R_1 s'élèvent rapidement lorsque le degré de frittage préalable de l'uranium croît. Elles rejoignent les températures des transformations $\beta \rightarrow \alpha$ et $\gamma \rightarrow \beta$ observées sur l'uranium massif par B. Blumenthal (54).

β) De même la température de C_1 s'abaisse rapidement et rejoint celle de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ observée sur l'uranium massif (54).

γ) La température de C_3 reste fixe et égale à celle de la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ observée dans l'uranium massif (54).

On peut donc, par continuité, conclure à l'identité de (C_1, R_1) et de la transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \beta$ de l'uranium d'une part, et de (C_3, R_3) et de la transformation $\beta \rightleftharpoons \gamma$ d'autre part. L'influence du degré d'avancement du frittage de ce métal sur les températures des points de transformation est nettement mise en évidence.

δ) Les températures de C_2 et R_2 restent fixes et indépendantes du frittage. Le phénomène (C_2, R_2) disparaît rapidement et « sur place » pour un degré de frittage peu élevé. De plus R_2 disparaît plus rapidement que C_2 (courbes 3 *bis* et 3, fig. 40). La nature de (C_2, R_2) est discutée plus loin (p. 50).

ε) Comparaison avec les résultats d'autres auteurs : B. Pinteau et G. Cizeron (49) ont fait une étude comparée du polymorphisme de l'uranium fritté et de l'uranium

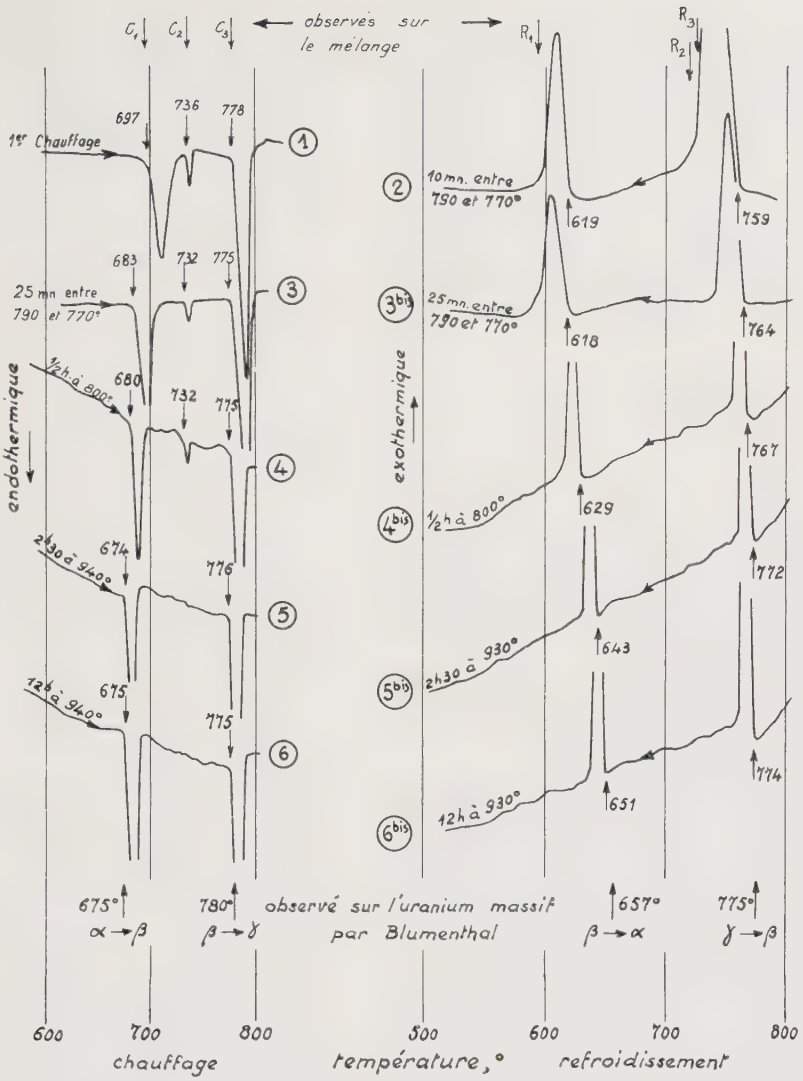


Fig. 40. — *Influence du degré de frittage sur les températures des transformations allotropiques de l'uranium en poudre : on a rapproché divers enregistrements d'A.T.D. à la vitesse de 200 °/h, en indiquant pour chacun d'eux le traitement thermique de frittage ayant précédé l'essai.*

EN BAS : *sont données les valeurs de B. Blumenthal* (54) *pour l'uranium massif pur, à la vitesse de 200 °/h.*

EN HAUT : *sont portées les températures observées sur le mélange uranium-graphite.*

massif. Ils ont mesuré les amplitudes dilatométriques et les températures des transformations.

Une des durées de frittage préalable utilisée par ces auteurs est intermédiaire entre celles indiquées sur les courbes 4 et 5 (fig. 40) au chauffage et 4 *bis* et 5 *bis* au refroidissement. Comparons donc nos résultats aux leurs, concernant les températures des points que nous avons désignés par C_1, C_3, R_1 et R_3 (tabl. XII).

TABLEAU XII. — *Températures des points C_1, C_3, R_1 et R_3 : comparaison de nos résultats et de ceux de B. Pinteau et G. Cizeron* (49)

DURÉE DU FRITTAGE PRÉCÉDANT L'ESSAI	CHAUFFAGE		REFROIDISSEMENT		
	C_1	C_3	R_1	R_3	
1/2 h à 800 °C	680	775	629	767	Auteur
2 h à 800 °C	674	774	634	750	B. Pinteau et G. Cizeron
2 h 30 à 940 °C	674	776	643	772	Auteur

Les valeurs relatives à C_1 et R_1 s'inscrivent dans l'ordre. La température de C_3 ne varie pas, conformément à ce que nous avons déjà observé. Le désaccord entre les températures de R_3 peut s'expliquer par les vitesses de refroidissement différentes : 200 °C/h pour nos essais contre 300 °C/h.

Remarquons que dans notre étude des températures des transformations de l'uranium, nous utilisons des temps de frittage préalables plus faibles que ceux décrits par B. Pinteau et G. Cizeron (courbes 3, 3 *bis*, 2 et 1, fig. 40). De plus nous décrivons le cas où il n'y a pas frittage préalable (mélange uranium-graphite).

4. Nature de la transformation (C_2, R_2) dans l'uranium.

Ayant établi que la transformation réversible (C_2, R_2) se produit dans l'uranium, nous avons examiné si les impuretés présentes dans la poudre (tabl. II) pouvaient expliquer ce phénomène. Or, aucun des composés susceptibles d'exister entre l'uranium et ces impuretés ne présente de point de transformation à cette température et ne pourrait justifier l'importance du phénomène thermique correspondant.

Avant de penser à une transformation inconnue de l'uranium nous avions noté les faits suivants :

a) Des cycles thermiques successifs avec :

$$\theta_{max.} < 800\ ^{\circ}C$$

imposés au mélange uranium-graphite, montrent que (C_1, R_1) et (C_3, R_3) diminuent progressivement, comme nous l'avons signalé (p. 48) au fur et à mesure que l'uranium est engagé dans la réaction $U + C \rightarrow UC$. La figure 37 représente les trois premiers de cette série de cycles. Par contre, bien que se produisant dans l'uranium, les signaux (C_2, R_2) deviennent plus importants puis disparaissent alors que (C_1, R_1) et que (C_3, R_3) ne sont pratiquement plus visibles.

b) Par contre, dans les agglomérés d'uranium seul, C_2 diminue rapidement lorsque le frittage augmente (courbes 1, 3, 4 et 5, fig. 40) et R_2 disparaît après un traitement de frittage de moins de 25 mn vers 780 °C (courbe 3 *bis*, fig. 40).

Or, indépendamment de nous, J. Besson et coll. (75) montrent que lorsque l'uranium est suffisamment divisé ($< 20\ \mu$) la transformation (C_2, R_2) existe seule et représente le passage réversible direct $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. Leurs résultats expliquent les faits cités ci-dessus.

α) L'uranium que nous utilisons ayant une granulométrie étalée (tabl. I, principalement de 5 à 44 μ) nous observons systématiquement la superposition de (C_1,R_1) et (C_3, R_3) d'une part, et de (C_2, R_2) d'autre part, cette dernière ne se produisant que dans les particules de dimensions inférieures à 20 μ.

β) Dans le mélange uranium-graphite, où les particules d'uranium sont disséminées, la réaction entraîne une diminution de leurs dimensions, maintenant un état de division du métal au moins égal à celui du départ. On explique donc la persistance de (C_2, R_2) au cours des cycles successifs alors que (C_1, R_1) et (C_3, R_3) disparaissent au fur et à mesure que les dimensions des grosses particules d'uranium diminuent.

γ) Dans les agglomérés d'uranium seul le frittage modifie rapidement l'énergie de surface et augmente les dimensions des particules. C_2, déjà faible, disparaît pour un traitement de frittage d'une durée peu supérieure à 30 mn à 800 °C et R_2 d'une durée inférieure à 25 mn vers 780 °C (fig. 40).

P. Duwez (81) a mis en évidence, par analyse thermique simple, une « transformation X » se produisant dans l'uranium massif pour des vitesses de refroidissement élevées : de 5°/s (18 000°/h) à 8 000°/s. Nous pourrions rapprocher le point R_2, observé à 720 °C pour 300 °C/h et la transformation X apparaissant à 700 °C pendant un refroidissement à 5°/s (18 000°/h), bien que les conditions expérimentales et les matériaux soient très différents. A la lumière des résultats de J. Besson et coll. (75) il y aurait lieu d'examiner si cette transformation X, ne serait pas le passage direct $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ dans les grains de dimensions les plus faibles que pourrait contenir l'uranium massif utilisé par P. Duwez. Ces dimensions ne sont pas précisées.

5. Conclusions.

L'étude par A.T.D. de l'uranium pulvérulent et du mélange de poudres d'uranium et de graphite amène aux conclusions suivantes :

a) Nous mettons en évidence trois phénomènes (C_1, R_1), (C_2, R_2) et (C_3, R_3), isothermes, endothermiques au chauffage, exothermiques au refroidissement, réversibles, prenant naissance dans la poudre d'uranium.

b) Les phénomènes (C_1, R_1) et (C_3, R_3) sont les transformations allotropiques de l'uranium. Elles se produisent dans le métal finement divisé à des températures différentes de celles observées dans l'uranium massif, sauf pour le changement $\beta \rightarrow \gamma$ (C_3).

Nous pensons que ces écarts sont dus à l'état de division du métal pulvérulent. En effet une énergie de surface plus importante peut modifier les températures de changements de phase comme l'ont montré, sur le cobalt polycristallin, Owen et Madoc-Jones (76) en mettant en évidence l'influence de la dimension du grain sur les domaines de température où les variétés allotropiques hexagonale et cubique à faces centrées sont stables. Dans l'uranium pur aggloméré, le frittage entraîne la diminution de cette énergie, ce qui provoque le retour aux températures de transformations observées dans le métal massif.

c) Lorsqu'on soumet le mélange uranium-graphite à un cycle thermique 20-1 050 °C, la réaction $U + C \rightarrow UC$ se développe et se termine sans qu'il y ait frittage de l'uranium.

En effet, on a vu (fig. 40, courbes 2 et 3) que le début du frittage de la poudre d'uranium provoque un déplacement important des points R_3, R_2 et C_1. Réciproquement, si au cours de cycles thermiques successifs, li-

mités supérieurement à 800 °C environ, imposés au mélange uranium-graphite, on observe les phénomènes (C_1, R_1) et (C_3, R_3) (transformations $\alpha \leftrightharpoons \beta$ et $\beta \rightleftharpoons \gamma$) à des températures fixes, nous pouvons en conclure que les particules d'uranium ne frittent pas. Nous l'observons effectivement (p. 46), en même temps que la diminution progressive des signaux (C_1, R_1) et (C_3, R_3) due à la disparition de l'uranium engagé dans la réaction :

$$U + C \rightarrow UC$$

On peut en déduire que dans le mélange aggloméré d'uranium-graphite en proportion stœchiométrique de UC, les particules d'uranium sont noyées sans contact entre elles dans la matrice de graphite confirmant ainsi la micrographie (fig. 5). Lorsque la réaction progresse, les particules d'uranium restent isolées et l'état de division de cette phase subsiste, fait également confirmé par la micrographie (fig. 25). C'est grâce à cette circonstance que l'étude de la réversibilité de (C_1, R_1), (C_2, R_2), (C_3, R_3) est réalisable sur le mélange.

QUATRIÈME PARTIE

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'étude dilatométrique préalable des agglomérés de graphite seul confirme la forte anisotropie de dilatation de la maille cristalline, déjà observée. Les mêmes expériences faites sur des agglomérés d'uranium seul montrent que le frittage de ce dernier apparaît brutalement lorsque débute la transformation allotropique $\beta \rightarrow \gamma$.

Ces deux études réunies permettent de mieux analyser les formes complexes des enregistrements dilatométriques obtenus avec les mélanges uranium-graphite et uranium-carbone amorphe et de séparer le seul effet de la réaction $U + C \rightarrow UC$. Cette dernière se déroule selon deux stades successifs. Le second, en particulier, correspond à une très importante anisotropie des variations des dimensions que nous expliquons par la texture imposée à la matrice de graphite par la compression préalable des poudres. Le comportement parfaitement isotrope du mélange uranium-carbone amorphe confirme l'explication.

Les expériences d'A.T.D., menées à l'aide d'un appareil que nous avons construit, mettent en évidence le déplacement des températures des transformations allotropiques $\alpha \rightleftharpoons \beta$ et $\beta \rightleftharpoons \gamma$ de l'uranium, lorsqu'il est à l'état divisé, et le retour progressif aux températures normales sous l'effet de frittage. Nous interprétons ces phénomènes par l'énergie de surface liée à l'état de division du métal. De plus nous signalons, pour la première fois à notre connaissance, une troisième transformation réversible, prenant naissance dans l'uranium *divisé* et disparaissant dès que le frittage commence. J. Besson et coll. (75) montrent qu'il s'agit du passage réversible direct $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ et confirment notre explication par l'énergie de surface.

L'A.T.D. pratiquée sur le mélange uranium-graphite permet de conclure au non-frittage de l'uranium et à la dispersion des particules, sans contact entre elles, dans la matrice de graphite, ce que confirme la micrographie.

Ce dernier point et l'étude dilatométrique isotherme nous permettent de proposer un schéma de la structure micrographique du mélange uranium-graphite aggloméré qui rend compte de nos principaux résultats expérimentaux. Il permet en particulier d'expliquer le fait que les stades isotrope et anisotrope de la réaction sont successifs quel que soit le programme de température imposé à l'échantillon. En effet, le stade isotrope résulte de la réaction de l'uranium avec, en premier lieu, le graphite proche des interfaces uranium|graphite, qui présente une texture à symétrie sphérique. Le stade anisotrope apparaît lorsque la réaction de l'uranium se poursuit avec le graphite de la matrice proprement dite, préalablement orienté perpendiculairement à la direction de compression. Trois des énergies d'activation obtenues par l'analyse mathématique des cinétiques des variations de chacune des dimensions montrent que, dans les deux stades, la réaction est probablement contrôlée par la diffusion de l'uranium et du carbone dans la couche de monocarbure formé. Toutefois, pendant le stade anisotrope, la valeur anormalement élevée de l'énergie d'activation déduite des variations de la dimension $\perp$ suggère que, dans cette direction, intervient la rupture des liaisons unissant les atomes de carbone proches des interfaces UC|graphite au réseau du graphite.

Nous pensons, pour conclure, que la réaction entre l'uranium et le carbone, sous forme de graphite ou de carbone amorphe, apporte un bon exemple à la description générale des réactions à l'état solide donnée par J. Bénard (59), qui montre que la structure cristalline est un facteur déterminant pour le développement de telles réactions.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. Moranville, M. Oxley et R. Caillat. — *Nouveau Traité de Chimie minérale* (P. Pascal), t. XV, fasc. 2, ch. VIII, Masson (1961).

(2) A. Strasser. — *Nuclear Engineering*, **5**, 51, (1960), 353.

(3) R. W. Pidd et coll. — *J. of Appl. Phys.*, **30**, 10, (1959), 1575.

(4) G. A. Haas, J. T. Jensen. — *J. of Appl. Phys.*, **31**, 7, (1960), 1231.

(5) G. C. Kuczinski. — *J. of Appl. Phys.*, **31**, 8, (1960), 1500.

(6) G. M. Crover, D. J. Roehling et E. W. Salmi. — *J. of Appl. Phys.*, **30**, 10, (1959), 1575.

(7) R. C. Howard, L. Yang, H. L. Garvin et F. D. Carpenter. — *Progress in Astronaut. Rocketry*, **3** (1961), 211.

(8) W. E. Danforth et Albert J. Williams. — *J. of Appl. Phys.*, **32** (1961), 1181-1182.

(9) A. Accary. — *Génie atomique* (A6-XIV), Bibl. Sc. et Tech. nucléaires, 1959-1960.

(10) A. Accary. — *Nouveau Traité de Chimie minérale* (P. Pascal), t. XX, Addendum, Masson (1964).

(11) A. Accary. — *J. of Nucl. Mat.*, **8**, 3, (1963), 281.

(12) D. T. Livey, T. Denton, M. Brett et J. Williams. — *Powder Metallurgy*, 5 (1960), 130.

(13) W. Chubb. — B.M.I.-1441 (1960), p. 11.

(14) J. J. Katz et Rabinowitch. — *The Chemistry of Uranium*, Mc Graw-Hill Book Company (1951).

(15) J. Elston. — *Nouveau Traité de Chimie minérale* (P. Pascal), t. XV, fasc. 1, ch. IX, Masson (1960).

(16) H. J. Hedger et M. C. Regan. — Proceeding of the uranium carbide meeting, Oak Ridge; Tenn. (1960). T.I.D.-7603, p. 130.

(17) M. C. Regan et J. Williams. — *Powder Metallurgy*, 8 (1961), 128.

(18) A. Accary et R. Caillat :
— International Powder Metallurgy Conference, N. Y., 13-17 juin 1960.
— Interscience Publishers, N. Y., London (1961), 209.
— Rapport C.E.A. DM-856.
— Rapport C.E.A. n° 1750 (1960).

(19) A. Accary. — Proc. of the Uranium carbide Meeting, T.I.D.-7603, (1960), 147.

(20) A. Accary et J. Trouvé. — *Mém. Sci. Rev. Mét.*, **59**, 2, (1962), 105.

(21) J. Dubuisson, A. Houyvet, E. Le Boulbin, R. Lucas et C. Moranville. — A/Conf. 15 P/1162, Genève (1958).

(22) J. D. Bernal. — *Proc. Roy. Soc.*, **106** [A] (1924), 749.

(23) C. Mauguin. — *Bull. Soc. Franç. Min.*, **49** (1926), 32.

(24) L. D. Loch et J. A. Slyh. — *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, **50**, 11, (1954), 39.

(25) E. S. White. — 4th Conf. on Carbon, Buffalo (1960), p. 675.

(26) G. Arthur. — *Nuclear Engineering*, **6** (1961), 138.

(27) F. M. Collins. — Ph. D., the University of Buffalo (1958). *Dissertation Abstract*, **19**, 3, (1958),, 545.

(28) J. Pierrey. — *Thèse, Annales de Chimie*, 12e série, **4** (1949), 133.

(29) R. Margerand. — *Métaux, Corrosion, Industrie*, **37** (1962), 85.

(30) A. Guinier. — *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, 3e éd. (1964), p. 177.

(31) M. Polanyi. — *Z. Physik*, **7** (1921), 149.

(32) J. B. Nelson et D. P. Riley. — *Proc. Phys. Soc.*, **57** (1945), 477.

(33) C. P. Kempter. — *J. of Less-Common Metals*, **4**, 5, (1962), 419.

(34) G. Baudin, J. Besson, P. Blum et J. Chevallier. — Rapport C.E.A., C.E.N.G., section métallurgie, Met-11/63.

(35) A. N. Holden. — *Physical Metallurgy of Uranium*, Addison-Wesley Publishing Co. (1958).

(36) E. Simister. — *Metal Progress*, **49**, 1, (1946), 128.

(37) I. Pincus et N. J. Gendron. — 4th Conference on Carbon, Buffalo (1960), 687-702.

(38) R. W. Nichols. — *Nuclear Eng.*, Data Sheet, **3** (1958), 328.

(39) J. H. Carter. — Rapport CC. 664 (1943).

(40) L. Espagno. — Thèse, Paris 1960.

(41) P. M. Boucher, L. Espagno, P. Azou et P. Bastien. — 5e Colloque de Métallurgie, Saclay (1960).

(42) P. Grégoire, L. Espagno, P. Azou et P. Bastien. — *Métaux, Corrosion, Industrie*, 421 (1960), 344.

(43) J. Dubuisson. — *Nouveau Traité de Chimie minérale* (P. Pascal), t. XV, fasc. 1, ch. VIII, Masson (1960).

(44) J. W. R. Creagh. — *Proceedings of the Uranium Carbide Meeting*, T.I.D.-7603 (1960), 55.

(45) E. Barnes, W. Munro, R. W. Thackray, J. Williams et P. Murray. — Progress in Nuclear Energy, Series V, Metallurgy and Fuels, vol. 1, Pergamon Press (1956), 435.

(46) H. H. Klepfer et P. Chiotti. — I.S.C.-893 (1957).

(47) M. Englander. — *Nouveau Traité de Chimie minérale* (P. Pascal), t. XV, fasc. 1, ch. IV, Masson (1960).

(48) B. Pinteau et G. Cizeron. — *Comptes rendus*, **257** (1963), 3903.

(49) B. Pinteau et G. Cizeron. — *Comptes rendus*, **258** (1964), 1794.

(50) A. B. Jr. Tripler, M. J. Snyder et W. H. Duckworth. — B.M.I. 1313 (janvier 1959).

(51) F. A. Rough et W. Chubb. — B.M.I. 1370 (1959).

(52) K. M. Taylor. — *Proceedings of the Uranium Carbide Meeting*, T.I.D. 7603 (1960), 26.

(53) R. Pascard. — Powder Metallurgy in Nuclear Age, Fourth Plansee Seminar (1961), Reutte/Tyrol, p. 387.

(54) B. Blumenthal. — *J. Mat. Nucléaires*, **3**, 1, (1960), 23.

(55) G. Cizeron et P. Lacombe. — *Rev. Métallurgie*, **52**, 10, (1955), 771.

(56) P. Belin. — *Comptes rendus*, **246** (1958), 2369.

(57) M. Colombié. — Thèse, Paris (1962).

(58) Mme Mondange-Dufy. — Thèse, Paris (1958); Annales de Chimie (1960).

(59) J. Bénard. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **13** (1946), 511.

(60) F. A. Rough et W. Chubb. — Rapport B.M.I. 1554 (novembre 1961).

(61) L. Pauling. — *Nature de la liaison chimique* (3e édition).

(62) J. J. Ward et G. W. Cunningham. — B.M.I. 1441 (F. A. Rough et W. Chubb), (1960), 59.

(63) W. J. Smothers, Yao Chiang et Allan Wilson. — D.T.A. Theory and Practice, Chemical Publishing Co., N. Y. (1958), 444 p., 1 500 réf.

(64) T. F. Newkirk. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, **41**, 10, (1958), 409.

(65) S. J. Lloyd et J. R. Murray. — *J. Sci. Instr.*, **35** (1958), 252.

(66) S. Speil. — U.S. Depart. of Int., Bureau of Mines, R.I. 3764 (1944).

(67) P. F. Kerr et J. L. Kulp. — *Am. Mineralogist*, **33** (1948), 387.

(68) R. E. Grim. — *Am. New York Acad. Sci.*, **53** (1951), 1031.

(69) P. L. Arens. — Thèse Ph. D., Wageningen, Hollande (1951).

(70) J.-L. Soule. — *Le Journal de Physique et le Radium*, **13** (1952), 516.

(71) I. Barshad. — *Am. Mineralogist*, **37** (1952), 667.

(72) G. Sabatier. — *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.*, LXXVII (1954), 953.

(73) Ch. Mazières. — Thèse, Paris, Masson (1961).

(74) P. Grégoire, P. Azou et P. Bastien. — *Comptes rendus*, **257** (1963), 2481.

(75) J. Besson, P. L. Blum, P. Guinet et J. Laugier. — *Comptes rendus*, **259** (1964), 3012.

(76) E. A. Owen et D. Madoc-Jones. — *Proc. Phys., Soc.*, **67**, n° 6 B, (1954), 456.

(77) P. Grégoire. — *Comptes rendus*, **254** (1962), 125.

(78) B. Pinteau, G. Cizeron et P. Lacombe. — *Comptes rendus*, **252** (1961), 1149.

(79) P. Grégoire, P. Azou et P. Bastien. — *Comptes rendus*, **260** (1965), 3080.

(80) J. Bénard. — *Cahiers de Physique*, **49** (1954), 23.

(81) P. Duwez. — *J. of Appl. Phys.*, **24**, 2 (1953), 152.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Introduction générale 9

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES MÉLANGES URANIUM-CARBONE. OBSERVATION DU DÉVELOPPEMENT DE LA RÉACTION 10

I. — Mélange des poudres d'uranium et de carbones; agglomération des échantillons 10

1. Matériaux utilisés 10
   a) Uranium 10
   b) Carbones 11
2. Préparation des mélanges uranium-carbone 11
3. Agglomération des éprouvettes 11
4. Orientations cristallographiques préférentielles dans les agglomérés 12
5. Proportions en volume d'uranium et de graphite dans le mélange aggloméré 14

II. — Méthodes d'études de la réaction 15

1. Méthodes continues 15
2. Méthodes discontinues 15

III. — Etude quantitative du degré d'avancement de la réaction 16

1. Produits de la réaction 16
2. Dosage par hydruration de l'uranium non combiné 16
3. Résultats de la détermination du degré d'avancement de la réaction 17

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DILATOMÉTRIQUE 18

I. — Généralités 18

1. Particularités expérimentales 18
2. Décomposition de UH_3 présent à l'état d'impureté dans l'uranium 18

II. — Etude de l'anisotropie du comportement dilatométrique pendant la réaction 19

1. Observations préliminaires 19
2. Examen radiocristallographique des agglomérés 19
3. Comportement dilatométrique des composants purs agglomérés 20
   a) Agglomérés d'uranium pur 20
   b) Agglomérés de graphite pur 21
4. Comportement dilatométrique du mélange uranium-graphite aggloméré 22
   a) Observations préliminaires 22
   b) Comparaison avec les agglomérés d'uranium 22
   c) Comparaison avec les agglomérés de graphite 23
   Conclusions relatives aux alinéas *b*) et *c*) 24
   d) Etude de l'anisotropie proprement dite 24
   e) Variations du volume spécifique des agglomérés uranium-graphite pendant la réaction 25

III. — Etude des courbes dilatométriques dérivées; influence de la vitesse de chauffage 26

1. Construction des courbes dilatométriques dérivées 26
2. Courbes dilatométriques dérivées obtenues avec le mélange uranium-graphite 27
3. Transformations allotropiques de l'uranium 28
4. Influence de la vitesse de chauffage 29
5. Influence du changement de structure cristalline de l'uranium sur le déroulement de la réaction 31

IV. — Etude dilatométrique isotherme de la réaction 31

1. Particularités expérimentales 31
2. Etude qualitative des enregistrements isothermes 32
3. Etude quantitative : analyse mathématique des courbes expérimentales 32
4. Interprétation des résultats 34
5. Modèle de la microstructure des agglomérés du mélange uranium-graphite 34

Pages

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE PAR L'ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE. . . . 37

I. — Technique expérimentale. . . . 37

1. Construction d'un analyseur thermique. . . . 37

2. Dilatométrie et A.T.D. associées. . . . 40

II. — Etude de la réaction entre l'uranium et le graphite. . . .

1. Interprétation des enregistrements d'A.T.D. dans leur ensemble. . . . 41

2. Etude de la réaction. . . . 42

a) Influence de la vitesse de chauffage. . . . 43

b) Températures caractéristiques de la réaction. . . . 43

c) Influence des changements de structure cristalline de l'uranium sur le déroulement de la réaction. . . . 44

Pages

III. — Transformations allotropiques de l'uranium pulvérulent. . . . 44

1. Premières observations. . . . 44

a) Dilatométrie. . . . 44

b) A.T.D. dilatométrie associée et A.T.D. . . . 44

c) Phénomènes C_1, C_2, C_3 dans la poudre d'uranium. . . . 45

2. Réversibilité des phénomènes C_1, C_2, C_3. . . . 46

3. Observation de (C_1R_1), (C_2R_2), (C_3R_3) sur l'uranium pur : influence du degré de frittage. . . . 48

4. Nature de la transformation (C_2, R_2) dans l'uranium. . . . 50

5. Conclusions. . . . 50

QUATRIÈME PARTIE

CONCLUSIONS GÉNÉRALES. . . . 51

Bibliographie. . . . 51

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

THÉORIES DE LA RUPTURE PAR FATIGUE

Vu et approuvé :

Paris, le 4 mai 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences

MARC ZAMANSKY

Vu

et PERMIS D'IMPRIMER

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE

Etablissements BUSSON
Imprimeurs
117, Rue des Poissonniers
PARIS-XVIIIe